

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

Sección de Químicas. inéditas



TESIS DOCTORAL

Propiedades de volumen de benceno + N-alcanos

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Javier Núñez Delgado

Madrid, 2015

N O N
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS — SECCION DE QUIMICAS

BIBLIOTECA UCM



5303517027

PROPIEDADES DE VOLUMEN
DE BENCENO + N-ALCANOS

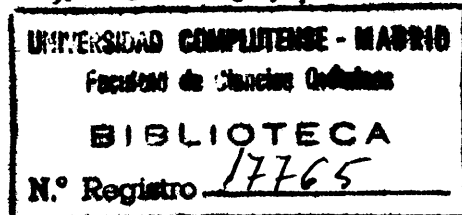
TESIS

para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

por

JAVIER NUÑEZ DELGADO

X-53-044365-0



Departamento de Química - Física

Madrid, Septiembre 1973

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección del Prof. Dr. D. Mateo Díaz Peña, Catedrático de Química Física, a quien quiero expresar mi agradecimiento.

Deseo manifestar,asimismo, mi agradecimiento al Prof. Dr. D. Jesús Morcillo Rubio, Catedrático de Estructura Molecular y Espectroscopía de esta Facultad, por haber aceptado la presentación de esta tesis.

Tambien quiero agradecer a D. Manuel Colomina Barberá, Director del I.F.Q. "Rocasolano", del C.S.I.C., las facilidades dadas para la realización de este trabajo.

Quiero igualmente agradecer la concesión de una beca de Formación del Personal Investigador por el Ministerio de Educación y Ciencia para la realización del presente trabajo.

INDICE

CAPITULO I.- INTRODUCCION	1
CAPITULO II.- TECNICAS EXPERIMENTALES.....	7
2.1.- VOLUMEN DE EXCESO	7
A) <u>Dilatometria</u>	7
1. Termostato	7
2. Descripción del procedimiento.....	11
2a. Dilatómetro Semicontinuo.....	12
2b. Método operacional.....	20
3. Cálculo de V^E	22
4. Comprobación de la técnica experimen- tal.....	23
5. Estimación del error en el cálculo de V^E	23
B) <u>Densidades</u>	28
1. Termostato	28
2. Descripción del procedimiento.....	28
2a. Picnómetros	29
2b. Método operacional	29
3. Cálculo de V^E	30
4. Estimación del error	34
2.2.- COMPRESIBILIDAD.....	37
1. Termostato y accesorios	37
2. Instalación de vacío	37
2a. Llenado de ampollas	37
2b. Llenado de piezómetros	40
3. Sistema de presión	44
3a. Cámaras de presión	44
3b. Manómetros de medida	44
4. Cálculo de dV^E/dp	46
4a. Cálculo de dv/dp	46
4b. Cálculo de la fracción molar.....	51
5. Medida de dv/dp	52
6. Estimación del error	61
6a. Error en las fracciones molares.....	61
6b. Error en la determinación de dv/dp ...	61

BIBLIOGRAFIA	64
CAPITULO III.- RESULTADOS EXPERIMENTALES	65
3.1.- SUSTANCIAS.....	65
3.2.- RESULTADOS EXPERIMENTALES	68
A) <u>Volúmen de exceso</u>	68
1. Sistemas medidos a 25°C	68
2. Sistemas medidos a 50°C	77
B) <u>Compresibilidad</u>	90
3.3.- AJUSTES Y REPRESENTACIONES GRAFICAS	98
A) <u>Ajustes</u>	98
1. Criterio de aproximación	99
2. Forma de la función	99
3. Peso estadístico de los puntos	131
B) <u>Representaciones gráficas</u>	109
BIBLIOGRAFIA	121
CAPITULO IV .- TEORIA DE FLORY	123
4.1.- INTRODUCCION	
4.2.- ECUACION DE ESTADO DE EYRING Y HIRSCHFELDER.	
GRADOS EXTERNOS DE LIBERTAD	124
4.3.- ECUACION DE ESTADO EN LA TEORIA DE FLORY....	130
4.4.- MEZCLAS BINARIAS	133
4.5.- VOLUMEN DE EXCESO	136
4.6.- CALCULO DE LOS PARAMETROS	137
1. Parámetros para líquidos puros	137
2. Parámetros de las mezclas	142
4.7.- RESULTADOS DE LA TEORIA	142
BIBLIOGRAFIA	168
RESUMEN Y CONCLUSIONES	170

CAPITULO I

1.1.- INTRODUCCION

El objeto de este trabajo entra dentro de la línea de investigación seguida por el Departamento de Química-Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad Complutense, a saber: la comprobación de las teorías existentes sobre el estado líquido.

Expresadas éstas en forma de modelos estructurales, vienen reflejadas en grupos de fórmulas de las cuales se puede hallar el valor de funciones termodinámicas. La bondad de estas teorías se puede conocer comparando las magnitudes termodinámicas deducidas a partir de ellas con las obtenidas experimentalmente.

Particularmente interesantes son las funciones termodinámicas de exceso correspondientes a mezclas de líquidos, que se ponen de manifiesto por la acción de fuerzas intermoleculares entre moléculas de igual y distinta especie, con cuya determinación puede llegarse a conclusiones importantes en relación con la teoría del estado líquido. Puede ser interesante definir brevemente algunas de estas magnitudes.

De las varias definiciones matemáticas que pueden proponerse de mezcla ideal, es preferentemente usada la igualdad que da el valor del potencial químico de cada uno de los componentes:

$$\mu_i(p, T, x_i) = \mu_i^0(p, T) + RT \ln x_i; \quad (i=1, \dots, q) \quad (1.1)$$

donde μ_i^0 es el potencial químico del componente i , puro, considerado a la misma presión y temperatura de la mezcla. Como consecuencia, la energía libre de Gibbs, será:

$$\mu(p, T, x_1, x_2, \dots, x_q) = \sum_i n_i \mu_i^0 + RT \sum_i n_i \ln x_i \quad (1.2)$$

donde x_i es la fracción molar y n_i el número de moles del componente i en la mezcla.

Al mezclar dos líquidos hay una variación de la energía libre de Gibbs

$$\Delta G = G - (n_1 \mu_1^0 + n_2 \mu_2^0) \quad (1.3)$$

donde G representa la energía libre de Gibbs de la mezcla.

De las ecuaciones (1.2) y (1.3) se deduce que, para una mezcla ideal, la energía libre de Gibbs de mezcla es, por mol de mezcla:

$$G^M = RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (1.4)$$

Si los dos líquidos no forman disolución ideal, la función de mezcla toma un valor distinto y la diferencia entre ambos valores es la función de exceso; la energía libre de Gibbs de exceso es, entonces:

$$G^E = (G^M)_{\text{real}} - (G^M)_{\text{ideal}} = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (1.5)$$

donde γ_i es el coeficiente de actividad del componente i en la mezcla.

Por desarrollo en serie de Taylor aparecen unas funciones derivadas de las que en este trabajo se determinarán algunas.

Consideraremos en primer lugar el volumen de exceso, v^E , que se define como sigue

$$v^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial p} \right)_T \quad (1.6)$$

así como su variación con la presión

$$\left(\frac{\partial v^E}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 G^E}{\partial p^2} \right)_T \quad (1.7)$$

(magnitud relacionada con la compresibilidad isotérmica de la mezcla), y su variación con la temperatura

$$\left(\frac{\partial v^E}{\partial T} \right)_p = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \right\}_p \quad (1.8)$$

(magnitud relacionada con el coeficiente de expansión térmica de la mezcla).

Con medidas de este tipo (en este trabajo se han determinado fundamentalmente volúmenes de exceso y su variación con la presión) se puede verificar la exactitud de algunos modelos existentes.

Estos modelos pueden clasificarse del siguiente modo:

- 1) Modelo de red, desarrollado por GUGGENHEIM ¹.
- 2) Modelo de celda, que ideado por H.EYRING y J.HIRSCHFELDER ²; fué primero utilizado por J.E.LENNARD-JONES y A.F.DEVONSHIRE ³ para interpretar las propiedades termodinámicas de un líquido en términos de las fuerzas intermoleculares.
- 3) Modelo de soluciones conformes, debido a LONGUET-HIGGINS ⁴ que hace amplio uso del teorema de los estados correspondientes en su forma moderna desarrollada por PITZER ⁵.

- 4) Modelo del potencial medio, desarrollado por PRIGOGINE, BELLEMANS y ENGLERT-CHOWLES⁶ que recogen las principales ventajas del modelo de celda y de las soluciones conformes. A pesar de sus limitaciones se puede considerar como una buena aproximación y como una base muy útil para la estructuración de teorías más completas.
- 5) Teoría de FLORY, que será descrita en el capítulo IV y que será la que aplicaremos a nuestros resultados experimentales. Su interés radica en que no postula, como las anteriores, que el volumen de exceso de una mezcla vale cero. Esta es precisamente una de las condiciones que caracterizan la mezcla ideal; no obstante la mayoría de los sistemas binarios presentan un volumen de mezcla no nulo, positivo o negativo.

La medida del volumen de exceso se realizaba anteriormente por el método de las densidades, método laborioso y poco preciso, como se pone de manifiesto al comparar las medidas realizadas por este procedimiento con los obtenidos por dilatometría.

En La presente memoria se describe la construcción y puesta a punto de un dilatómetro semi-contínuo, que se basa en la adición de cantidades sucesivas de un componente sobre una cantidad fija del otro. El incremento de volumen debido a la mezcla, se mide directamente sobre un capilar calibrado.

Para cubrir todo el intervalo de fracciones molares, son necesarios dos experimentos, por lo que esta técnica es extraordinariamente ventajosa sobre otros procedimientos.

Asimismo se describe una técnica para medir compresibilidades, al objeto de poder calcular la variación del volúmen de exceso con la presión.

Los sistemas objeto de estudio son mezclas binarias de benceno con n-alcanos líquidos, de número par de átomos de carbono; sistemas de los que ya se conocen otras magnitudes de exceso y que son objeto de un estudio exhaustivo en nuestro Departamento.

BIBLIOGRAFIA

- (1) GUGGENHEIM, E.A. "Mixtures" Oxford (O.U.P. 1952)
- (2) EYRING, H., HIRSCHFELDER, J., *J.Chem. Phys.* 41, 249(1937)
- (3) LENNARD-JONES, J.E., DEVONSHIRE, A.F., *Proc. Roy. Soc.*
A, 146 (1938)
- (4) LONGUET-HIGGINS, *Proc. Roy. Soc.*, 205, 247 (1951)
- (5) PITZER, H., *J. Chem. Phys.*, 7, 853 (1939)
- (6) PRIGOGINE, BELLEMANS, ENGLERT-CHOWLES, *J. Chem. Phys.*,
24, 518 (1956).

CAPITULO II

TECNICAS EXPERIMENTALES

2.1.- VOLUMEN DE EXCESO

A) Dilatometría

1. *Termostato*

El termostato utilizado, de forma aproximadamente cúbica, de unos 55l. de capacidad, construido en latón y con revestimiento exterior de corcho de 5 cm. de espesor, está provisto de una ventana de 30x33 cm., cerrada con vidrio Vidur. Su tapa, una plancha de latón de 5 mm. de espesor, también cubierta de corcho, está dividida en dos partes: una sirve de soporte al sistema de agitación y calefacción; de la otra parte (la delantera) está suspendido el dilatómetro.

El sistema de agitación, situado detrás, consiste en tres agitadores de doble paleta, sobre cojinetes de rodamiento, dentro de tubos perforados en la parte superior y accionados por tres motores eléctricos de 15 watios de potencia útil y 1.320 r.p.m. En el fondo del termostato, debajo de los tubos de los agitadores, se encuentra una plancha cóncava de latón perforada, con objeto de aumentar la turbulencia producida por la corriente de agua que sale de los tubos.

La calefacción se realiza mediante tres calentadores de 550 watios cada uno, situados dentro de los tubos de los agitadores. Los dos calentadores extremos, accionados por un autotransformador, suministran un fondo de calefacción con tínuo; el central actúa como regulador en conexión con un relé electrónico de tiratrón (Fig. 1), y un termómetro de contacto, de la marca JUMO, de 0,05°C. Este circuito de regulación tiene intercalado un reostato para variar la magnitud de los impulsos, de acuerdo con la temperatura a la que se regule.

El sistema de refrigeración consiste en un serpen-tín plano, de cobre, apoyado en el fondo del termostato.

Como baño termostático se ha utilizado agua.

Con estos dispositivos se logra una regulación de $\pm 0,002^{\circ}\text{C}$, según se comprueba con un sistema de registro gráfico de temperatura (Fig. 2). Las oscilaciones de temperatura son transformadas por un termistor (Re) en variaciones de resistencia, que el galvanómetro, G, del puente, acusa.

El termistor es de la marca Glenite de la casa Gulton Industries Inc. (U.S.A.), del tipo 51PAZ, con una resistencia a 25°C de $100.00\ \Omega (\pm 1,5\%)$, con una disipación o sensibilidad de $1\text{mW}/^{\circ}\text{C}$ en aire y un coeficiente de variación de la resistencia con la temperatura de $-4,6\%$.

Lo esencial de este tipo de resistencia es que su variación con la temperatura viene expresada por funciones de la forma:

$$R \propto e^{-K/T}$$

o sea, que pequeñas variaciones de T, producen cambios apreciables en el valor de la resistencia. Las características y uso de estos termistores están ampliamente descritos en la literatura especializada¹.

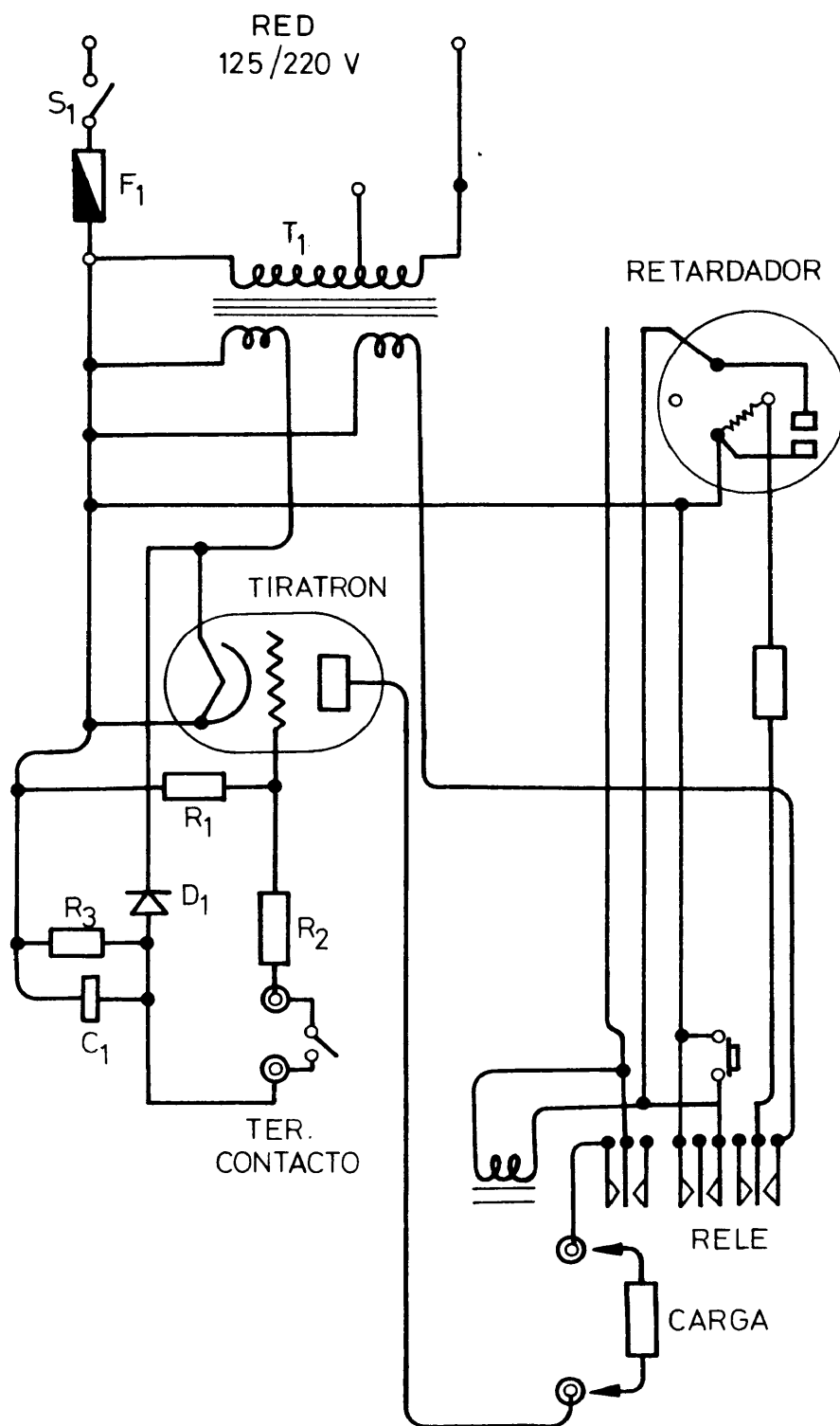
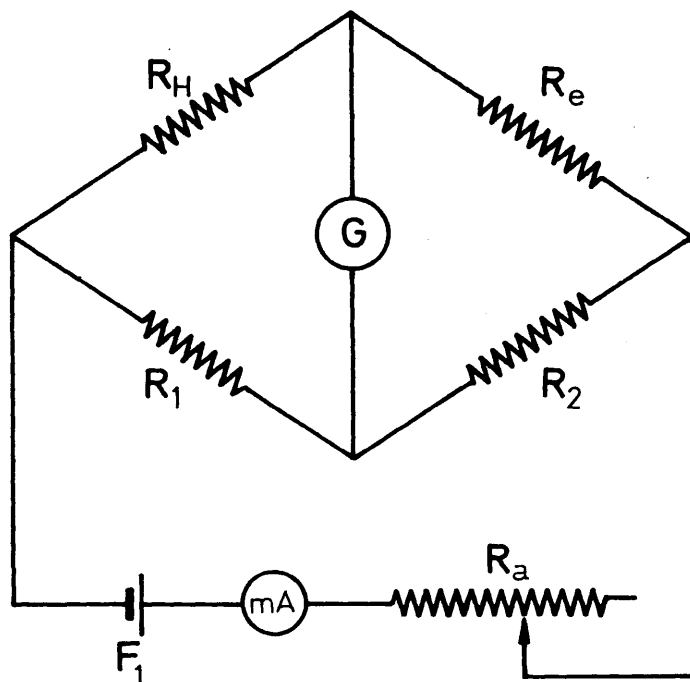


Figura 1.-RELE POR TIRATRON



R_H = Helipot

R_e = Termistor del termostato

$$R_1 = R_2 \quad \begin{cases} 1 \, \Omega \\ 10 \, \Omega \\ 100 \, \Omega \\ 1000 \, \Omega \end{cases}$$

G = Galvanómetro

F_1 = Fuente de corriente continua

mA = Miliamperímetro

R_a = Resistencia de protección

Figura 2.- PUENTE DE WHEATSTONE

El resto de los brazos del puente está constituido por un Helipot (R_H) modelo E de la Helipot Corporation de $10.000 \Omega (\pm 5\%)$ y dos cajas de resistencia (R_1 y R_2) de la marca Sullivan de 1, 10, 100, 1000 Ω con una tolerancia de $\pm 0,1\%$ y un coeficiente de temperatura de 0,0025%. R_a es una resistencia de protección mediante la que controlamos la corriente que pasa por el galvanómetro, siendo perjudiciales intensidades superiores a 1mA.

El circuito está alimentado por una fuente estabilizada de 125 voltios de entrada y 1 a 20 voltios de salida, incorporada al puente. Las conexiones del puente con el termistor son de cable apantallado para evitar corrientes inducidas debidas a la proximidad de otro conductor.

El sistema se completa con un galvanómetro Multiflex que imprime las variaciones de intensidad recibidas en un registro gráfico. El conjunto es de la casa Dr. B. Lange (Berlín).

Cuando el registro no acusa paso de corriente, obteniéndose una línea recta, se cumple que

$$\frac{R_H}{R_e} = \frac{R_1}{R_2}, \text{ luego } R_e = \frac{R_2}{R_1} R_H$$

Si varía la temperatura del termostato varía R_e y se observará una variación proporcional del registro gráfico. Con este sistema se pueden apreciar, a la máxima sensibilidad, variaciones inferiores a $0,001^\circ\text{C}$, siendo, además, su respuesta casi instantánea.

La temperatura del baño se mide con un termómetro de precisión de $0,01^\circ\text{C}$ de la casa Dr. Siebert & Kuhn.

2. Descripción del procedimiento

2a. Dilatómetro semicontínuo

Nos ha dirigido en el diseño del dilatómetro la idea de Desmyter y Van der Waals², que luego fue mejorada por Pflug y Benson³.

Está construido en vidrio y acero inoxidable y soportado por una estructura de latón, suspendida de la tapa delantera del termostato, de modo que el conjunto puede introducirse y sacarse del termostato con facilidad.

La parte fundamental del aparato (Fig. 3) es la célula de mezcla A, constituida por una ampolla cilíndrica de vidrio Pyrex, de 5 cm. de diámetro y unos 10 cm. de altura, que dispone de cuatro salidas tubulares terminadas en juntas planas que permiten conectar la célula al resto del aparato mediante tubos de acero inoxidable, también terminados en juntas planas. El cierre entre cada dos juntas lo llevan a cabo unos aros de vitón y la unión entre ambas juntas se realiza con una pinza de acero inoxidable, P.

Una de las salidas inferiores (Fig. 4) va conectada al capilar calibrado c, en el que se van a leer las variaciones de volumen del sistema, y la otra, a través de la llave nº 3, a una ampolla calibrada T, también de vidrio Pyrex que permitirá saber la cantidad añadida de uno de los componentes, que llamaremos componente (1), (Fig. 5). Esta ampolla consiste en un tubo calibrado, con uno o varios bulbos y con marcas de referencia en el capilar. Se ha medido previamente el volumen exacto entre cada dos marcas y los resultados de este calibrado se exponen en la figura 5, para los dos tipos de ampollas que hemos utilizado.

De las dos salidas superiores, la que notamos con S, es la que nos sirve para llenar la célula con el otro componente, que llamaremos componente (2), y se cierra con una junta plana de acero, según se indicó anteriormente. Por la otra salida, M, es por donde se introduce el componente (1)

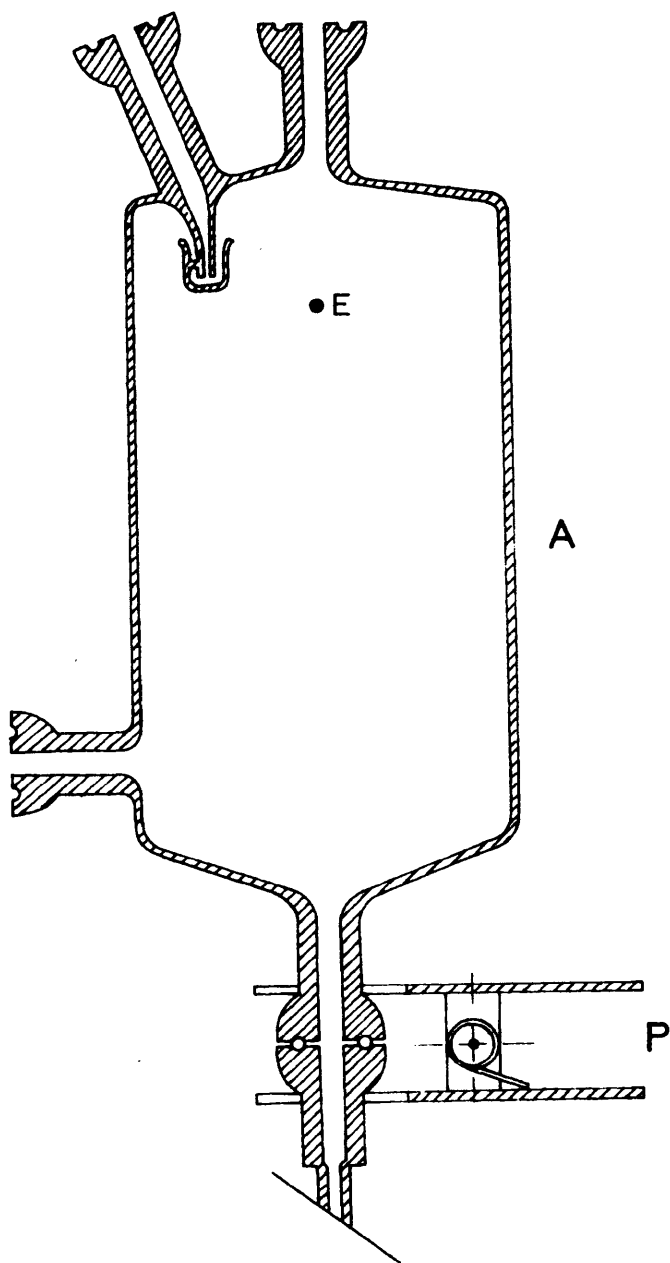


Figura 3.- DILATOMETRO

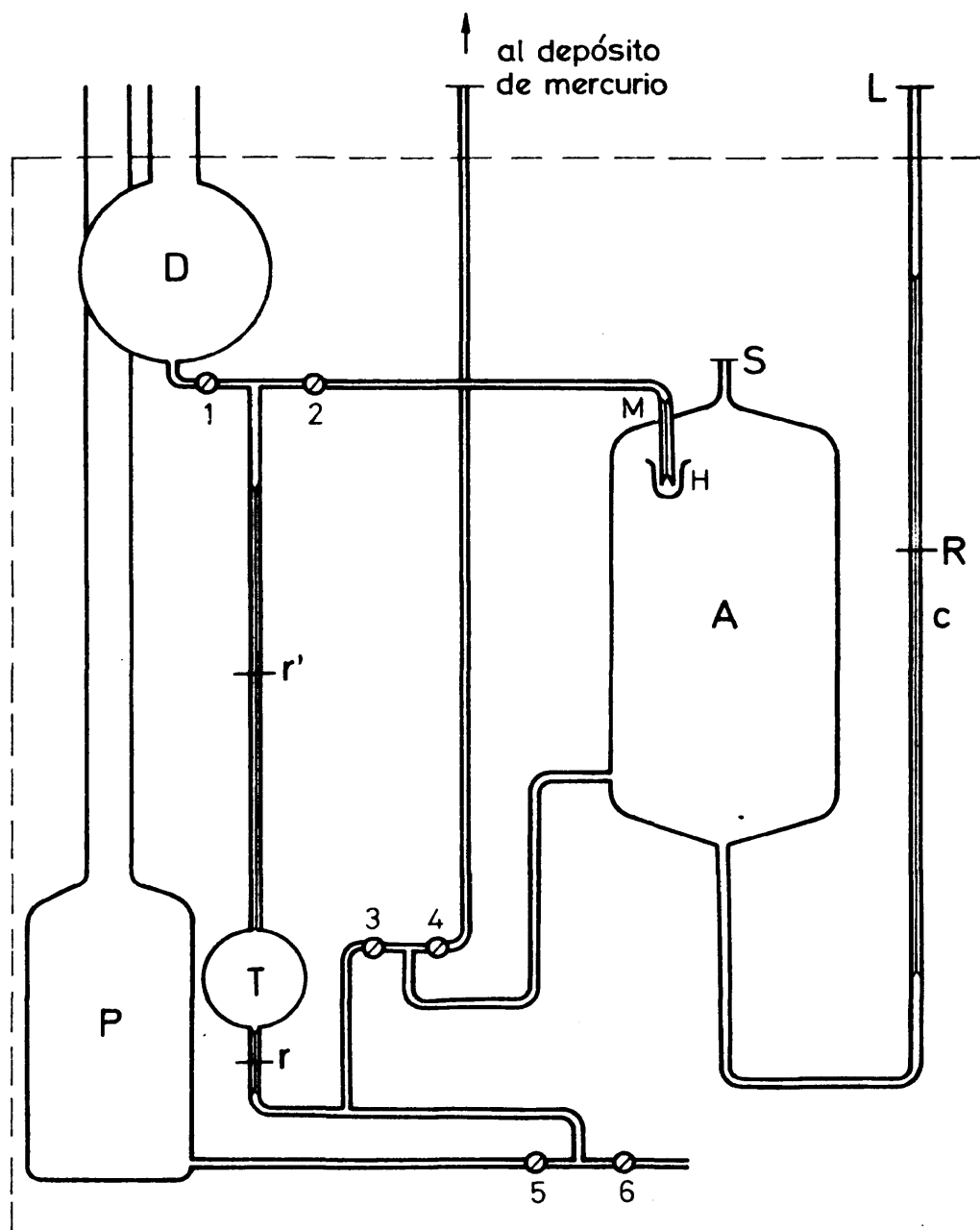
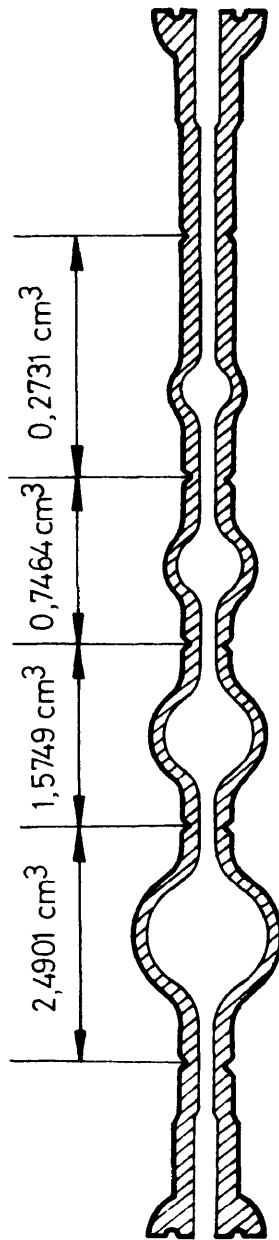
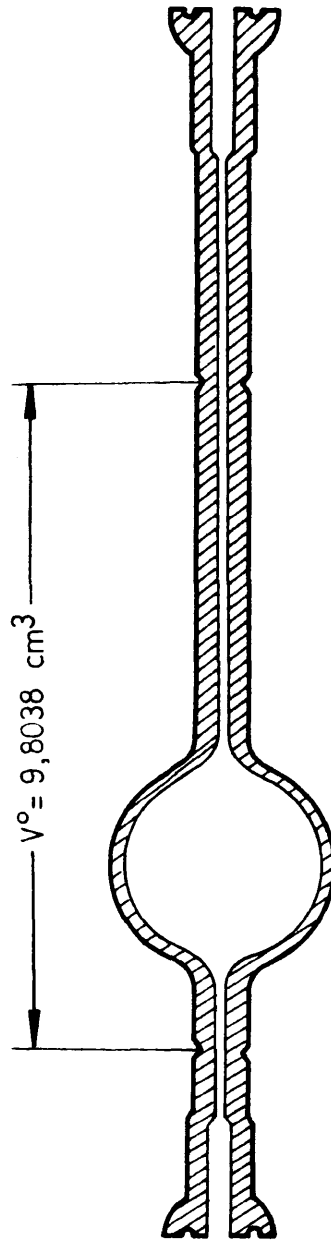


Figura 4.- ESQUEMA DEL APARATO



capilar 2 mm



capilar 1 mm

Figura 5.—AMPOLLAS

procedente de la ampolla T, a la cual va unida a través de la llave n° 2; la comunicación entre ambos componentes se ve impedida gracias al cierre de mercurio H.

En el interior de la célula hay un agitador consistente en un eje de acero, E, que se introduce de delante a atrás en las paredes de vidrio, pero con libertad de giro; sujeto perpendicularmente a él, se encuentra un imán revestido de teflón y una paleta de acero; el imán, está movido por un motor eléctrico encerrado en una caja de acero, situada detrás de la célula.

El resto del aparato está constituido por un depósito D, de donde se pasa el componente (1) a la ampolla T, a través de la llave n° 1; un depósito de mercurio (que no se ve en la figura) desde donde se puede introducir mercurio en el aparato a través de la llave n° 4; un depósito P, obturado por la llave n° 5, adonde se vierte el mercurio procedente de la ampolla T y una salida directa, cerrada por la llave n° 6.

Las llaves son de acero inoxidable, revestidas interiormente de teflón, cuyo detalle puede estudiarse en la Fig. 6. Son accionadas desde fuera del baño (Fig. 7).

Con objeto de ajustar la presión en el interior de la célula y mantenerla siempre a la presión atmosférica, el capilar c se conecta a un sistema de vacío o presión (Fig.8): la diferencia de alturas entre ambas ramas del manómetro debe ser igual a la existente entre el menisco del mercurio en el capilar c y el nivel del mercurio en la célula A.

La medida de la altura del mercurio en el capilar (así como las otras que se requieren para completar una medida) se realizaron con un catetómetro modelo 70.000 de la casa E. Bouty (Paris) de 0,7 m. de curso útil que permite apreciar $\pm 0,001$ mm.

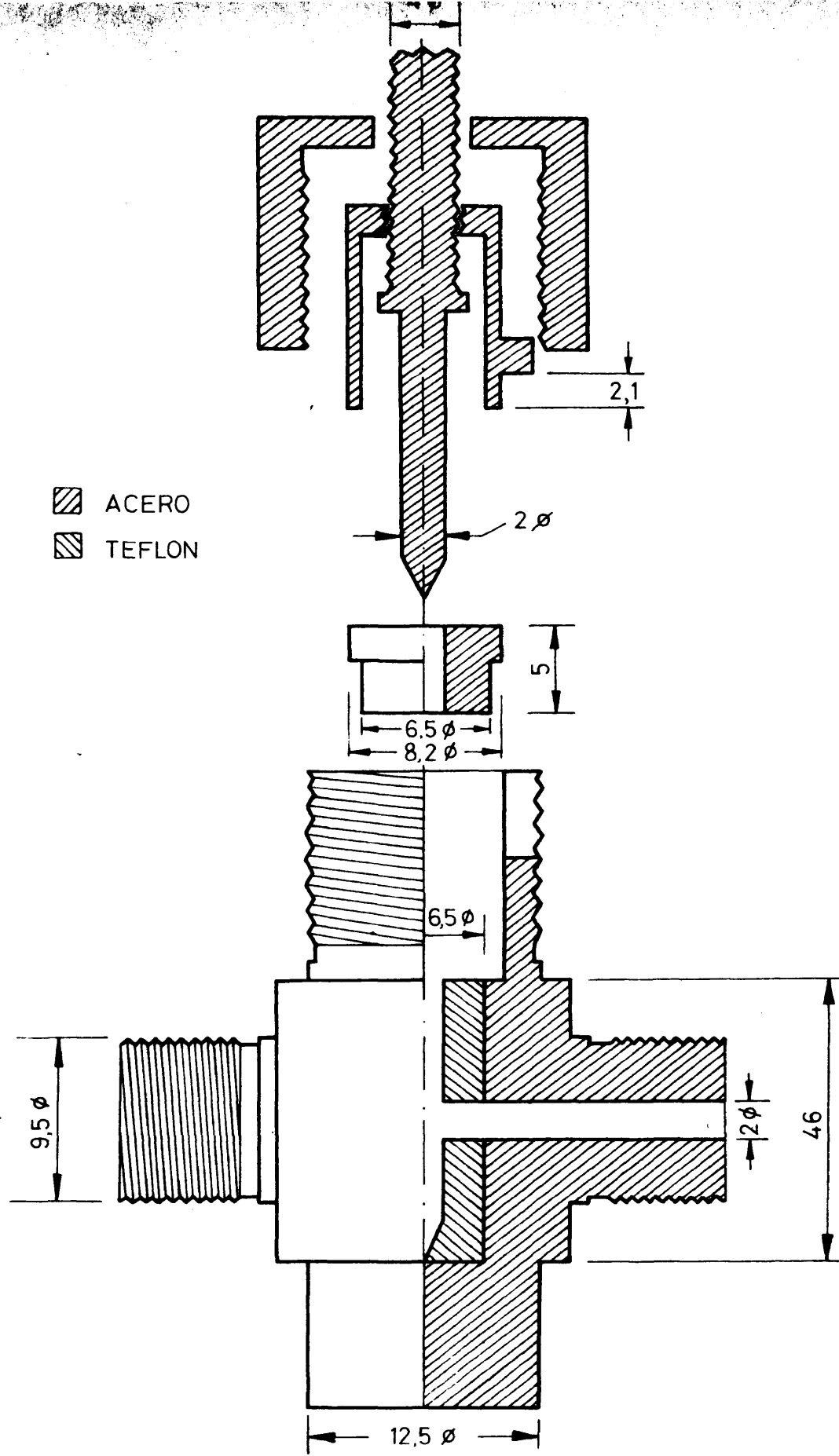


Figura 6. - LLAVE E: 3:1

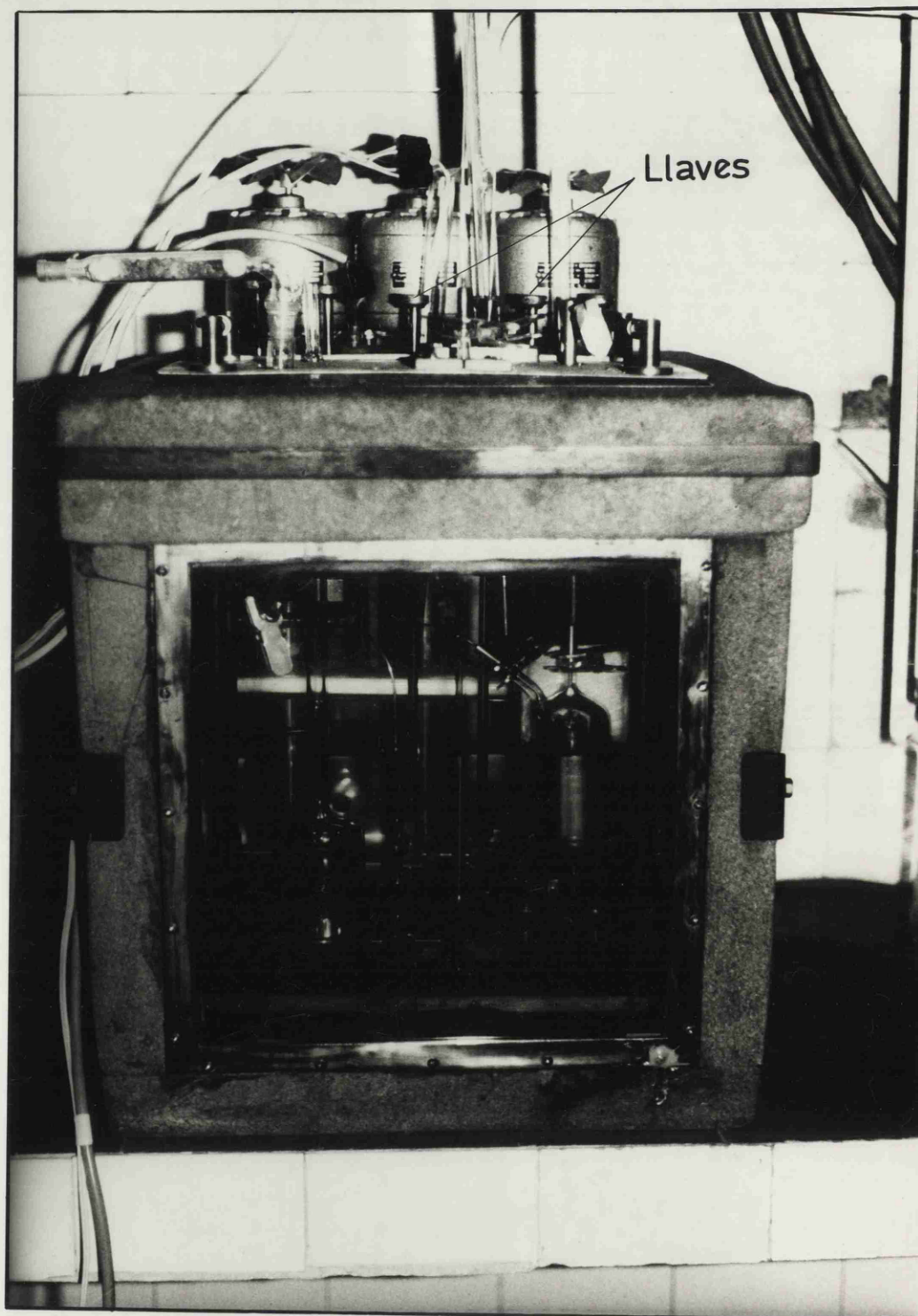


Figura 7.— APARATO

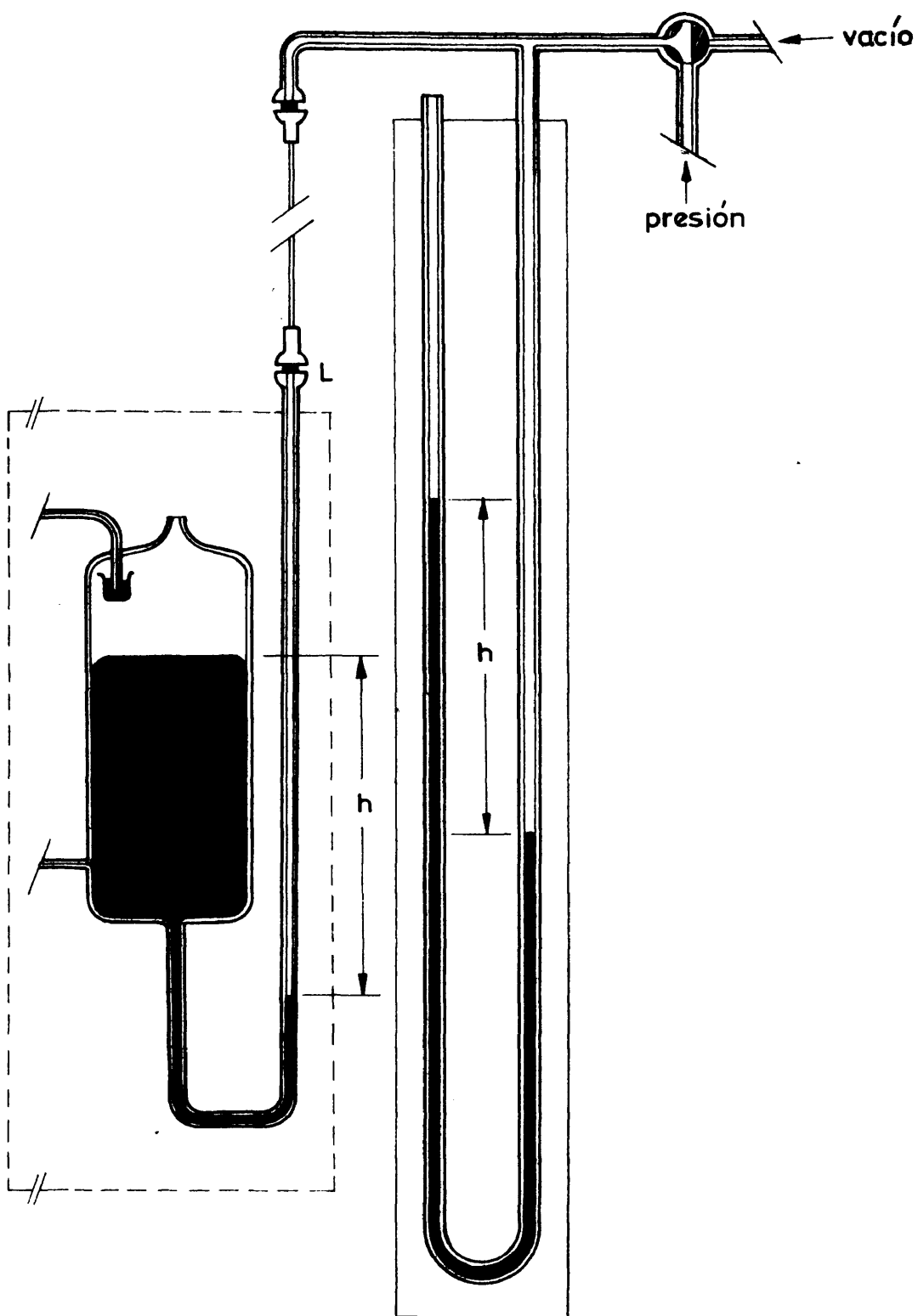


FIG. 8. - AJUSTE DE LA PRESION

2b. Método operacional

Llenado

El aparato se llena fuera del baño termostático. Para ello, con la salida S abierta, se llena totalmente la célula con mercurio, abriendo la llave nº 4. Hecho esto, se tapa la salida S y al abrir las llaves nº 4, 3 y 1, ascenderá el mercurio por la ampolla T y se comenzará a llenar el depósito D. Entonces el componente (1), previamente desgasificado, se introduce en el depósito D, cuya capacidad total es de unos 100 cm³.

En este momento cerramos las llaves nº 3 y 4 y abriendo la nº 5 hacemos que descienda el mercurio junto con el componente (1) hasta que esté llena toda la ampolla T y el menisco del mercurio quede en las proximidades del enrase inferior, r, de ésta. El mercurio se habrá vertido como se ve, en el depósito P.

Se cierran las llaves nº 1 y 5 y se abren las 3 y 2; el mercurio de la célula obliga, por gravedad, al componente (1), a llenar la parte de tubo que aún quedaba vacía hasta el cierre del mercurio H.

Hecho esto, podemos cerrar 2 y 3 y situar el nivel del mercurio en la célula hasta el nivel adecuado, enviando el sobrante al depósito P, abriendo las llaves 3 y 5.

El componente (2), también desgasificado se introduce con una jeringa a través de S y se tapa cuidando de que no quede ninguna burbuja de aire.

Ya se puede introducir en el termostato que se habrá mantenido a una temperatura próxima a la que queremos medir, cuidando, si la temperatura de medida es muy diferente de la ambiente, de abrir la llave nº 1, para evitar aumento o disminución de presión en el componente que hay en T.

Medida

Una vez introducido el dilatómetro en el baño, se espera a que la termostatación sea perfecta; se enrasa el menisco en la parte inferior de la ampolla y se anota la posición del enrase inferior, r , y la del menisco, m_i . Asimismo se lleva el mercurio del capilar, que tendrá una marca de referencia R , hasta la posición adecuada (baja o alta, según esperemos dilatación o contracción) y se toma nota del nivel del mercurio en la célula y del nivel en el capilar. La diferencia entre ambas es la misma que debemos conseguir para el manómetro M , lo que se consigue después de varios ajustes. Entonces es cuando tomamos nota de la altura del menisco en el capilar, h_i , y de la marca de referencia h_R .

Abrimos las llaves 2 y 3 y dejamos descender el mercurio en la célula A hasta que el de la ampolla alcance las proximidades de la señal r' . Cerramos la llave 3 y ajustamos la presión; cerramos luego la 2 y volvemos a ajustar la presión. En el capilar podemos tomar nota ya, del menisco h_f , y de la referencia h_R . En la ampolla podemos leer la posición del menisco m_f y la de la marca r' .

Volvemos a llenar la ampolla T con componente (1) y ya estamos en disposición de obtener otro punto, para otro valor de la fracción molar. La cantidad de componente (2) se puede calcular por diversos procedimientos:

- Mediante un tubo acodado acoplado en S, se puede recoger, al final, la mezcla total en un matraz, desplazándola con mercurio procedente del depósito. El peso del líquido recogido se puede determinar por diferencia de pesadas entre el matraz lleno y el matraz vacío (o con el mercurio que ocasionalmente haya podido caer), o por la cantidad de mercurio necesario para desplazar la mezcla.

- Utilizando una curva, previamente obtenida, de n^E (índice de refracción de exceso) frente a la fracción mo-

lar. Bastaría medir el índice de refracción de la mezcla para conocer el valor de la fracción molar al final de la medida.

Nosotros hemos utilizado el primer procedimiento.

3. Cálculo de v^E

El volumen de mezcla se define por la ecuación:

$$v^M = v - x_1 v_1 - x_2 v_2 \quad (2.1)$$

o, lo que es lo mismo:

$$v^M = \frac{V}{n_1 + n_2} - x_1 \frac{V_1}{n_1 + n_2} - x_2 \frac{V_2}{n_1 + n_2} = \frac{\Delta V}{n_1 + n_2} \quad (2.2)$$

Este volumen de mezcla varía con la fracción molar y nosotros debemos obtener su valor para todo el intervalo de fracciones molares (0 a 1).

La cantidad de componente (2) es conocida y constante, obtenida como se indicó en el apartado anterior.

Para el primer punto, el volumen de componente (1) será:

$$V(1) = V^0 + \{(r - m_i) + (m_f - r')\} s_a$$

donde V^0 es el volumen existente entre las dos marcas de la ampolla y s_a la sección del capilar. A partir de aquí podemos calcular n_1 , pues:

$$n_1 = V(1) \cdot \frac{\rho_1}{M_1}$$

donde ρ y M_1 son, respectivamente, la densidad a la tempera-

tura de la medida y M_1 masa molecular del componente (1).

La fracción molar en cualquier otro punto se obtiene, lógicamente, teniendo en cuenta la cantidad ya añadida del componente (1).

Por otra parte, como para cada punto se conoce n_1 y n_2 , bastará para obtener v^E , medir la diferencia $h_f - h_i$, teniendo en cuenta siempre h_R para prevenir posibles desplazamientos del catetómetro. Con este valor resulta:

$$v^E = \frac{h_f - h_i}{n_1 + n_2} \cdot S_c$$

siendo S_c la sección del capilar c. Esta sección ha sido obtenida previamente por calibrado con mercurio, obteniéndose el valor:

$$S_c = (0,03185 \pm 0,00004) \text{ cm}^2$$

4. Comprobación de la técnica experimental

Se ha elegido el sistema benceno(1) + ciclohexano(2) a 25°C.

Los resultados obtenidos se encuentran en las tablas I y II y representados en la figura 9, junto con otros valores de la bibliografía^{4,5,6,7}.

5. Estimación del error en el cálculo de v^E

Tal como se ha descrito la técnica de medida, existen fuentes de error al determinar la fracción molar, y al determinar el volumen de exceso.

TABLA I

Volumen de exceso del sistema benceno-ciclohexano

Rama Izquierda

$(r-m_i)/\text{cm}$	$(m_f-r')/\text{cm}$	h_R/cm	h_i/cm	h_R/cm	h_f/cm
0,000	+0,148	39,9392	34,5277	39,9367	38,5305
+0,044	+0,362	39,9367	38,5305	39,9370	41,3739
-0,058	+0,052	39,9370	41,3739	39,9373	43,5057
+0,045	+0,064	39,9373	43,5057	39,9392	45,1568
0,000	+0,142	39,9392	45,1568	39,9380	46,4647
+0,042	0,000	39,9380	46,4647	39,9396	47,5218
+0,074	+1,443	39,9396	47,5218	39,9395	48,4079
+0,219	+0,343	39,9395	48,4079	39,9366	49,1594

Nº moles ciclohexano = 0,30679

$V(1)\text{cm}^3$	$n_B \text{ total}$	n_B+n_C	x_B	h_f-h_i	$\Delta V \text{ total}$	v^E
5,0893	0,05698	0,36377	0,157	4,0053	0,12757	0,351
5,0974	0,11405	0,42084	0,271	2,8431	0,21812	0,518
5,0844	0,17097	0,47774	0,358	2,1315	0,28601	0,599
5,0881	0,22794	0,53473	0,426	1,6492	0,33854	0,633
5,0891	0,28492	0,59171	0,481	1,3091	0,38023	0,643
5,0860	0,34186	0,64865	0,527	1,0555	0,41385	0,638
5,1323	0,39932	0,70611	0,566	0,8862	0,44207	0,626
5,1023	0,45645	0,76324	0,598	0,7544	0,46610	0,611

Nº moles ciclohexano = 0,30679

TABLA II

Volumen de exceso del sistema benceno-ciclohexano

Rama Derecha

$(r-r_i)/\text{cm}$	$(m_f-r')/\text{cm}$	h_R/cm	h_i/cm	h_R/cm	h_f/cm
-0,792	-0,142	39,9330	33,6958	39,9301	39,4300
-0,218	-0,612	39,9301	39,4300	39,9301	43,3382
0,000	+2,498	39,9301	43,3382	39,9230	46,2046
+0,055	-0,706	39,9230	46,2046	39,9218	48,3564
-0,258	+0,399	39,9218	48,3564	39,9229	50,0727
+0,050	-0,031	39,9229	50,0727	39,9228	51,4727

Nº de moles de benceno = 0,3691

$V(1)\text{cm}^3$	n_C total	n_B+n_C	x_B	h_f-h_1	ΔV total	v^E
9,7923	0,090131	0,4592	0,804	5,7371	0,1827	0,398
9,7936	0,180274	0,5494	0,672	3,9082	0,3072	0,559
9,8345	0,270793	0,6399	0,577	2,8735	0,3987	0,623
9,7958	0,360956	0,7301	0,506	2,1530	0,4673	0,640
9,8055	0,451208	0,8203	0,450	1,7152	0,5219	0,636
9,8040	0,541446	0,9106	0,405	1,3991	0,5665	0,622

Nº moles de benceno = 0,3691

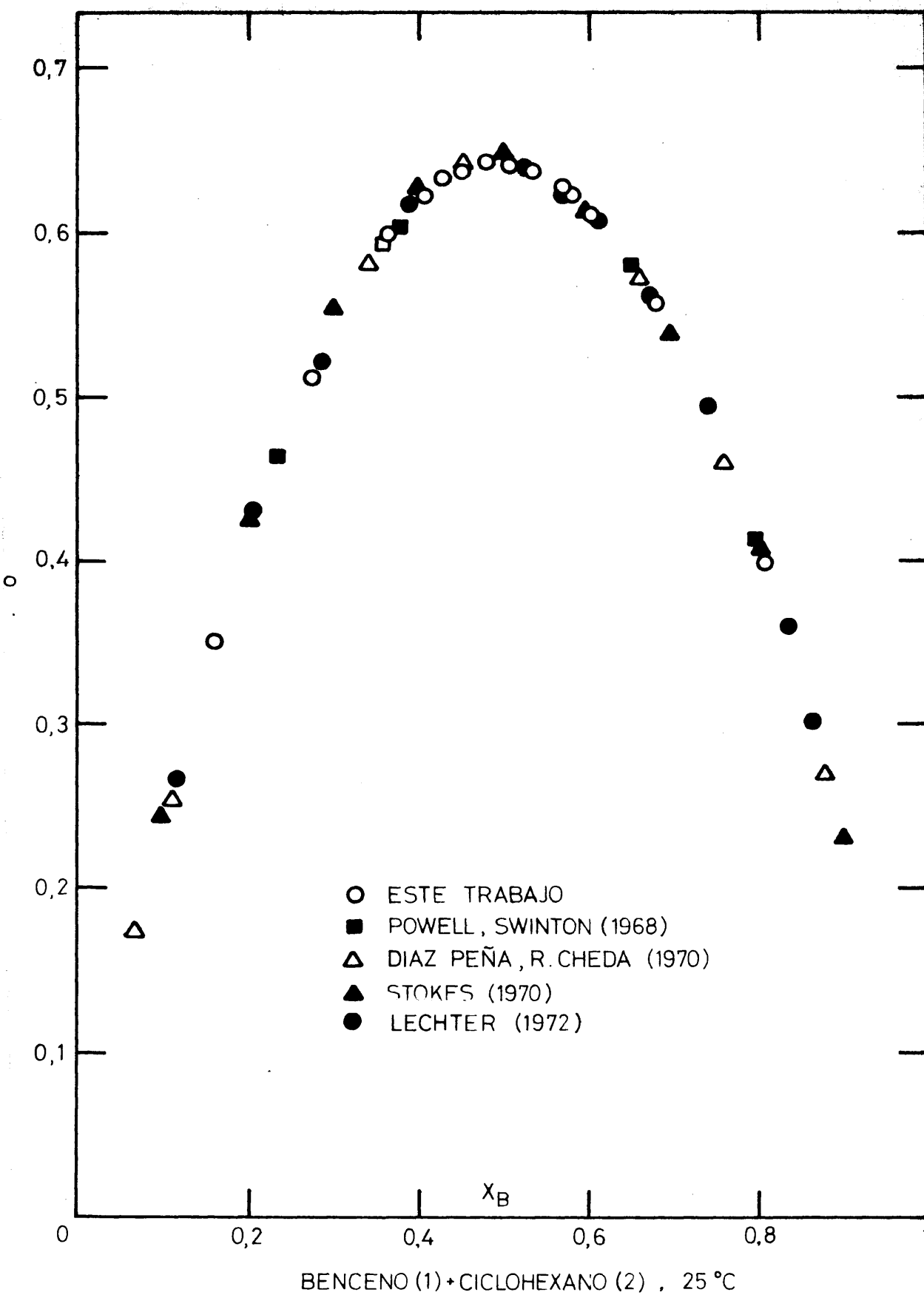


Figura 9

Siendo $x_1 = n_1/n_T$, donde 1 es el componente añadido, resultará:

$$\frac{\Delta x_1}{x_1} = \frac{\Delta n_1}{n_1} + \frac{\Delta n_T}{n_T}$$

Dado que tanto las densidades como los pesos moleculares se conocen con un error inferior a 1/1000; que V^o se ha determinado también en precisión superior y que el error en la medida de los incrementos de volumen debidos a la no coincidencia del menisco con las señales de la ampolla es despreciable frente a V^o , se puede concluir que

$$\frac{\Delta x_1}{x_1} \approx \frac{\Delta n_T}{n_T} \approx \frac{\Delta m_T}{m_T}$$

y siendo $n_T = n_1 + n_2$, será $\Delta n_T = \Delta n_1 + \Delta n_2$; como es $\Delta n_1 \ll \Delta n_2$ resulta, finalmente $\Delta n_T \approx \Delta n_2$. La cantidad perdida en las paredes de la célula A cuando se desplaza el componente (2) con mercurio no es nunca superior a 0,1 g., de modo que, frente a cantidades totales pesadas de 50 g. resulta finalmente

$$\frac{\Delta x_1}{x_1} \approx \frac{\Delta m_T}{m_T} < \frac{1}{500}$$

Este es el error mínimo, que se da para los últimos puntos obtenidos en la medida. El error máximo se obtendría para el primer punto, en que $M_T = M_2$, que es del orden de 30 g. Entonces

$$\frac{\Delta x_1}{x_1} = \frac{1}{300}$$

Por otro lado, de la expresión para v^E obtenida en el apartado 3, resulta:

$$\frac{\Delta v^E}{v^E} = \frac{\Delta(h_f - h_i)}{h_f - h_i} + \frac{\Delta S_c}{S_c} + \frac{\Delta n_T}{n_T}$$

A pesar de ser el procedimiento de medida, por decirlo así, acumulativo, el error más importante se obtiene en el primer punto; los restantes disminuyen el error, ya que $\Delta(h_f - h_i)$ se mantiene constante ($\sim 0,03$ mm) frente a un valor $(h_f - h_i)$ creciente. Si para el primer punto es $h_f - h_i = 30$ mm., resulta para el primer término un error

$$\frac{\Delta(h_f - h_i)}{h_f - h_i} = \frac{1}{1000}$$

que es el máximo, decreciendo para el resto de los puntos. Dado que

$$\frac{\Delta S_c}{S_c}$$

se puede conocer con error menor de 1/1000 calibrando el capilar con mercurio, resulta como máximo

$$\frac{\Delta v^E}{v^E} = \frac{1}{1000} + \frac{1}{1000} + \frac{1}{300} = \frac{5}{1000} < 1\%$$

B) Densidades

1. Termostato

Es idéntico, salvo en su capacidad (32 l.) al descrito anteriormente y utiliza sistemas iguales a los de aquél para agitación y regulación de la temperatura. De las dos mitades de la tapa, la delantera lleva suspendido un soporte plano para colocar los picnómetros en el baño, provisto de pequeños clips para mantenerlos fijos.

2. Descripción del procedimiento

2a. Picnómetros

Para la determinación de la densidad de las sustancias puras y mezclas, se ha seguido el método picnométrico; a partir de los datos de densidad, se puede conocer como veremos, el volumen de exceso para las mezclas.

Los picnómetros, contruídos con vidrio Pyrex y capilar de precisión, fueron calibrados con agua bidestilada, haciendo para todas las pesadas la reducción de pesadas al vacío. La cantidad de sustancia se conoce por diferencia de pesos entre el picnómetro lleno y el picnómetro vacío.

Las alturas alcanzadas por el líquido en el capilar se midieron con un catetómetro MB-49-22 que permite apreciar las centésimas de milímetro, construido por el Instituto de Instrumentación Científica L. Torres Quevedo.

2b. Método operacional

Se introduce el componente menos volátil en el picnómetro, previamente pesado, con una jeringa hipodérmica y se deja destapado aproximadamente 1 hora para que se establezca el equilibrio líquido-vapor a la temperatura ambiente y se pesa, a esa temperatura, ya cerrado.

Se introduce, en otra jeringuilla, sin que la aguja toque el líquido en ningún momento, el segundo componente. Hecho esto se tapa y se pesa de nuevo.

Llamamos W_1 a las pesadas que equilibran el picnómetro vacío; W'_2 , a las pesas que equilibran el picnómetro

con un componente y W_2 a las pesas que equilibran el picnómetro con ambos componentes.

Introducimos el picnómetro en el termostato y medimos la altura del menisco, h_m y la de la marca R de referencia, h_R .

Con esto estamos en disposición de calcular v^E .

3. Cálculo de v^E

De la definición de volumen de exceso (ec. 2.1) se deduce:

$$v^E = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{d} - \frac{x_1 M_1}{d_1} - \frac{x_2 M_2}{d_2} \quad (2.3)$$

donde x_1 es la fracción molar del componente (1), $x_2=1-x_1$, M_1 y M_2 son los pesos moleculares de los componentes (1) y (2), d_1 , d_2 y d , se refieren a las densidades de los componentes puros y de la mezcla.

Para la determinación de la densidad se ha medido la masa y el volumen de una determinada cantidad de sustancia, haciendo la reducción de pesadas al vacío. Para ello llamemos:

W_1 = pesas que equilibran el picnómetro vacío en la balanza.

ρ_W = densidad de las pesas ($\rho_W=7,70$ g/ml.)

σ_1 = densidad del aire⁸ a una cierta presión y temperatura.

ρ_g = Densidad del vidrio Pyrex ($\rho_g=2,25$ g/ml.)⁹

X = peso del picnómetro

y resultará, considerando el empuje del aire:

$$W_1 - \frac{W_1}{\rho_W} \sigma_1 = X - \frac{X}{\rho_g} \sigma_1, \text{ o sea: } W_1 \left(1 - \frac{\sigma_1}{\rho_W}\right) = X \left(1 - \frac{\sigma_1}{\rho_g}\right) \quad (2.4)$$

Asimismo, llamaremos:

W_2 = pesas que equilibran el picnómetro lleno.

d' = densidad del líquido a la temperatura de la pesada.

V' = volumen del líquido a la temperatura de la pesada.

σ_2 = densidad del aire⁸ a una cierta presión y temperatura.

resultando:

$$W_2 \left(1 - \frac{\sigma_2}{\rho_W}\right) = V' (d' - \sigma_2) + X \left(1 - \frac{\sigma_2}{\rho_g}\right) \quad (2.5)$$

Al sustituir en (2.5) el valor X despejado en (2.4) queda:

$$W \left(1 - \frac{\sigma_2}{\rho_W}\right) = V' (d' - \sigma_2) + W_1 \left(1 - \frac{\sigma_1}{\rho_W}\right) \left(1 - \frac{\sigma_2}{\rho_g}\right) \frac{1}{1 - \frac{\sigma_1}{\rho_g}}$$

de donde:

$$V' (d' - \sigma_2) = W_2 \left(1 - \frac{\sigma_2}{\rho_W}\right) - W_1 \left(1 - \frac{\sigma_1}{\rho_W}\right) \left(1 - \frac{\sigma_2}{\rho_g}\right) \frac{1}{1 - \frac{\sigma_1}{\rho_g}} \quad (2.6)$$

Sean V y d el volumen y la densidad del líquido a la temperatura del termostato.

Como debe ser $V.d = V'.d'$, o sea, $V' = V \frac{d}{d'}$, tendremos:

$$d(1 - \frac{\sigma_2}{d}) = \frac{1}{V} \{W_2(1 - \frac{\sigma_2}{\rho_W}) - W_1(1 - \frac{\sigma_1}{\rho_W})(1 - \frac{\sigma_2}{\rho_g}) \frac{1}{1 - \frac{\sigma_1}{\rho_g}}\} \quad (2.7)$$

Para simplificar esta expresión se supone que la densidad del aire a 25°C y 710 mmHg es la media obtenida en Madrid¹⁰ y la llamamos σ ; por otro lado, ya que la diferencia entre la temperatura ambiente y la del termostato es pequeña, podemos suponer que es $\frac{d}{d} \sigma_2 = \sigma$, con lo que obtenemos finalmente:

$$d = \frac{1}{V} \{W_2(1 - \frac{\sigma}{\rho_W}) - W_1(1 - \frac{\sigma}{\rho_W})\} \quad (2.8)$$

$$d = \frac{1}{V} \{(W_2 - W_1) (1 - \frac{\sigma}{\rho_W})\} + \sigma$$

El volumen V del líquido a la temperatura que se determina la densidad es:

$$V = V_0 \{1 + \alpha_g (t - 25)\} \quad (2.9)$$

$$V_0 = V_R + \pi r^2 h \quad (2.10)$$

donde V_R es el volumen del picnómetro hasta la marca de referencia R a 25,00°C, h es la altura del líquido en el capilar con relación a la marca R y α_g es el coeficiente de expansión cúbica del vidrio Pyrex.

Previamente hemos debido calibrar los picnómetros, es decir, calcular el volumen V_R , con una sustancia de densidad conocida. Hemos elegido el agua bidestilada ($\rho^{25} = 0,99707^{11}$) despejando V de la Ec.(2.8).

Conocidas las densidades de la mezcla y de los componentes puros, basta sustituir en (2.3) para obtener el volumen de exceso correspondiente a una fracción molar dada.

Para calcular v^E (ec.(2.3)), hemos de conocer la fracción molar de los componentes en la mezcla.

Para su cálculo, llamaremos:

P_V^1 = Peso del componente 1 en fase de vapor.

P_L^M = Peso de ambos componentes en fase líquida.

P_V^M = Peso de ambos componentes en fase de vapor.

V_T = Volumen total del picnómetro, hasta el tapón.

Considerando el empuje del aire tenemos:

$$(W_2' - W_1)(1 - \frac{\sigma}{\rho_W}) = P_L^1 + P_V^1 - V_T \cdot \sigma \quad (2.11)$$

$$(W_2 - W_1)(1 - \frac{\sigma}{\rho_W}) = P_L^M + P_V^M - V_T \cdot \sigma \quad (2.12)$$

donde el resto de los símbolos que aparecen fué definido antes.

P_V^1 lo hemos calculado suponiendo que el gas se comporta como ideal a la temperatura ambiente. El volumen ocupado por la fase de vapor de este componente, se dedujo restando al volumen total V_T , el ocupado por el líquido y este volumen a partir de su peso no corregido ($W_2' - W_1$) y de la densidad del mismo a la temperatura ambiente.

P_V^M es despreciable, pues solo ocupa parte de la zona capilar del picnómetro.

De (2.11) y (2.12) tenemos el peso de ambos componentes:

$$P_L^1 = (W_2' - W_1)(1 - \frac{\sigma}{\rho_W}) - P_V^1 + V_T \cdot \sigma \quad (2.13)$$

$$P_L^2 = P_{L_1}^M - P_L = (W_2 - W_2')(1 - \frac{\sigma}{\rho_W}) + P_V^1 \quad (2.14)$$

De aquí podemos calcular los moles de componentes (1) y (2) y, por tanto sus fracciones molares.

4. Estimación del error

Se comete error en la determinación de la densidad y en la determinación de la fracción molar.

Las pesadas, W_1 y W_2 (ec. 2.8) son, respectivamente del orden de 20 y 40 g. La balanza nos permite apreciar 0,00005 g. Con esto el error relativo cometido al calcular la diferencia de pesadas es

$$\frac{\Delta(W_2 - W_1)}{(W_2 - W_1)} = \frac{0,0001}{20} = 0,000005$$

Despues de observar las condiciones extremas de presión y temperatura en nuestro laboratorio, hemos considerado que se puede tomar:

$$\sigma = (0,00111 \pm 0,00001) \text{ gr.ml}^{-1}$$

Con este valor y el de $\rho_W = 7,70 \text{ gr.ml}^{-1}$, resulta $\frac{\sigma}{\rho_W} = 0,0001441 \pm 0,000002$.

Los capilares con que están construídos los picnómetros daban un volumen medio de 0,002 ml/mm; utilizando un catetómetro que aprecia centésimas de milímetro, podremos detectar variaciones de volumen de $2 \cdot 10^{-5}$.

Con esto

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{2 \cdot 10^{-5}}{20} = 10^{-6}$$

Con todas estas consideraciones, finalmente, se deduce de la expresión (2.8) que

$$\frac{\Delta d}{d} = 2 \cdot 10^{-5}$$

Realizando los mismos cálculos sobre las ecuaciones (2.13) y (2.14) el error relativo cometido en el cálculo de los términos primeros de dichas ecuaciones es del orden de $7 \cdot 10^{-6}$ g ($< 10^{-5}$) y el error absoluto para diferencias de pesadas de 5 g., es de $5 \cdot 10^{-5}$ g.

El error introducido al considerar P_V^1 es despreciable y sin embargo el producto $V_T \cdot \sigma$ vale aproximadamente $2 \cdot 10^{-2}$, con un error de un 1%; con esto podemos considerar que el error absoluto de la determinación de P_L^1 es de 0,0003 g. y tomaremos como 0,0001 en la de P_L^2 ; sus errores relativos son entonces menores de 0.00005 y de 0,00002 respectivamente. Siendo

$$n_1 = \frac{P_L^1}{M_1} \text{ y } n_2 = \frac{P_L^2}{M_2}$$

donde $P_m(1)$ y $P_m(2)$ son, respectivamente los pesos moleculares de los componentes (1) y (2), que podemos calcular con dos decimales, resultará

$$\frac{\Delta n_1}{n_1} = \frac{\Delta n_2}{n_2} = \frac{2}{10.000}$$

De aquí podemos deducir para las fracciones molares un error relativo menor de $4 \cdot 10^{-4}$.

Por último evaluaremos el error cometido en la determinación de V^E . Para ello consideramos que en la expre-

si3n (2.3) cada uno de los tres t3rminos tiene un **error** relativo aproximado

$$v = \frac{\Delta X}{X} + \frac{\Delta M}{M} + \frac{\Delta d}{d} = 4 \cdot 10^{-4} + 1 \cdot 10^{-4} + 2 \cdot 10^{-5} = 5 \cdot 10^{-4}$$

Para el volumen molar de 1100 cm³, el error absoluto por t3rmino es del orden de 2,5 · 10⁻² cm³ para x=0,5 y considerando que los vol3menes de exceso aqu3 medidos son del orden de 1 cm³/mol. resulta un error del 5% aproximadamente.

2.2.- COMPRESIBILIDAD

1. Termostato y accesorios

El termostato utilizado es gemelo del descrito en 2.1.A.1. Todo lo dicho para aquel vale para este. De las dos mitades de la tapa, la delantera tiene una serie de orificios que permiten el paso de los tubos de cobre que transmiten la presión al interior de las cámaras.

Apoyado sobre cuatro patas en el fondo, existe un soporte plano donde descansa la base de estas cámaras de presión.

Por lo demás el sistema de calefacción, regulación, agitación y refrigeración es idéntico al que ya describimos entonces.

2. Instalación de vacío

2a. Llenado de ampollas

La medida de la compresibilidad isotérmica exige el conocimiento de la cantidad exacta de sustancia, sobre la que se realiza tal determinación, así como el que esté en el grado de pureza conveniente y totalmente desgasificada.

Las sustancias fueron purificadas por los métodos normales y se comprobó su pureza determinando su densidad y

su índice de refracción, contrastando ambos con los datos de la bibliografía.

Las ampollas (Fig. 10, A), construídas en vidrio Pyrex, con una capacidad aproximada de unos 7 cc., van provistas de un cono esmerilado S, un estrangulamiento y un punto de rotura r. Se pesan hasta peso constante.

Las sustancias en el grado de pureza conveniente se introducen en el depósito B, cuya parte superior se cierra luego a la llama, y se solidifica con aire líquido.

Hecho esto se procede a la desgasificación haciendo vacío al abrir la llave C. Cuando se ha extraído totalmente el aire se cierra la llave C y se funde la sustancia que se ha mantenido sólida durante la operación anterior: se observa que al fundirse se desprenden burbujas del aire que tenía ocluído; de nuevo se congela y se hace vacío exhaustivo; cerrada la llave C se funde la sustancia, con lo que se observará un nuevo desplazamiento de burbujas etc...

Esta operación se repite las veces necesarias (cuatro o cinco, generalmente) hasta que fundida y congelada la sustancia con la llave C cerrada, se conserve el vacío, lo que se comprueba con un detector de vacío Chispor, de la casa Millas.

En estas circunstancias se procede a destilar una fracción conveniente de la sustancia desde el depósito B hasta la ampolla A. Para ello se enfría esta última con mezcla frigorífica, calentando la sustancia del depósito B suavemente, si es preciso; cuando se ha recogido la cantidad deseada se cierra la ampolla a la llama por el estrangulamiento y se recogen las dos partes que, una vez limpias, se pesan hasta peso constante con lo que conocemos la cantidad de sustancia encerrada en la ampolla.

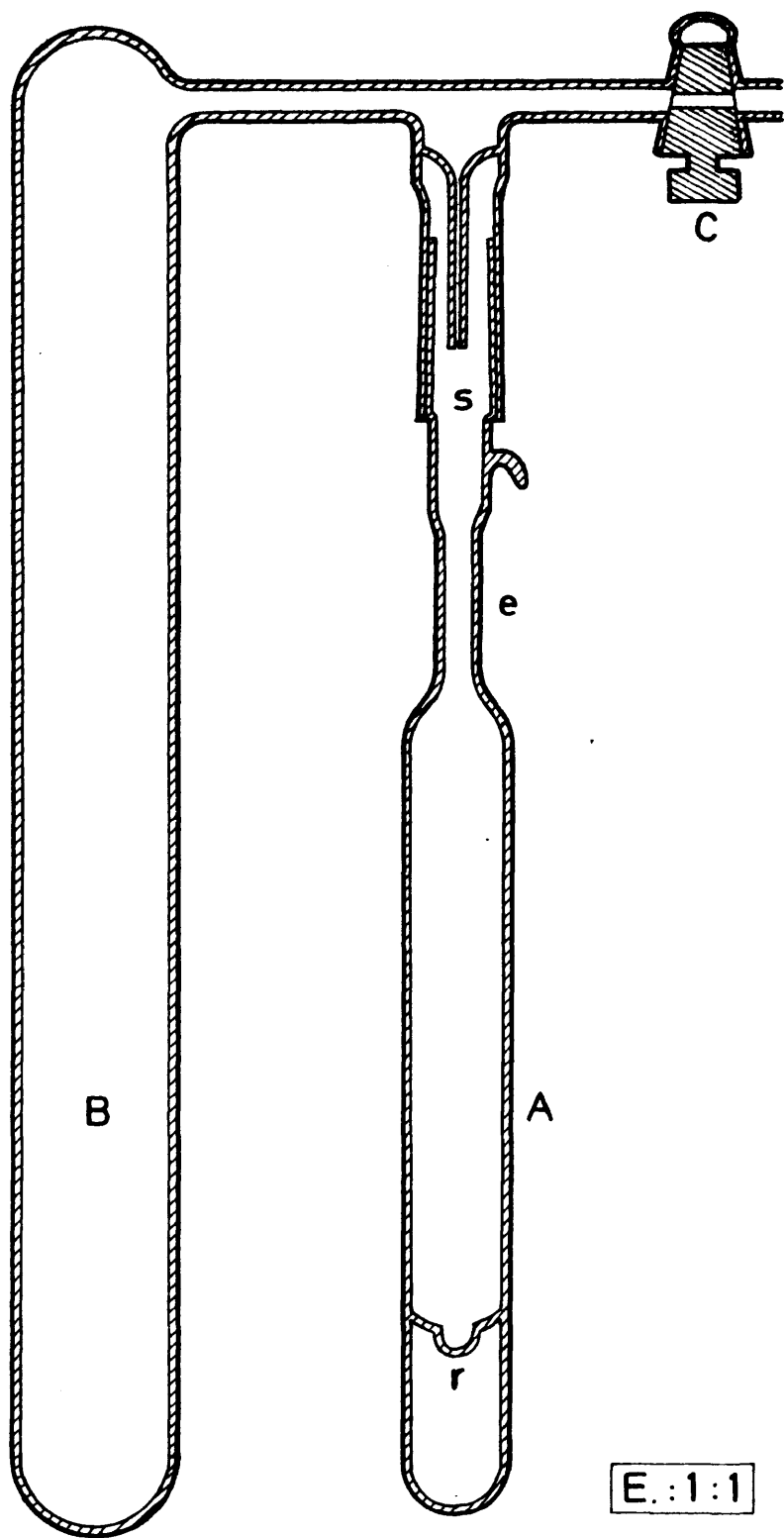


Figura 10.—AMPOLLA

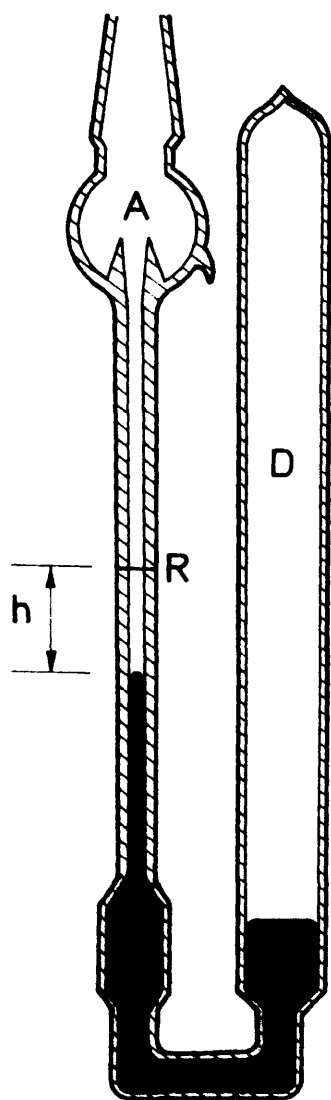
2b. Llenado de los piezómetros

Entre los métodos consultados en la bibliografía, se aceptó como más adecuado para nuestras medidas el descrito por M. Díaz Peña y M.L. MacGlashan¹². El piezómetro está representado en la figura 11. Construido en vidrio Pyrex, consta de dos ramas: una formada por un tubo capilar calibrado y la otra por un tubo de 6,2 mm de radio exterior y 10 a 12 cm de altura (de modo que pueda introducirse en la cámara de presión), destinado a alojar las sustancias a medir (D). Esta rama se cerrará a la llama.

El piezómetro se monta según el esquema de la Figura 12, junto con la sustancia deseada contenida en la ampolla en cantidad exactamente conocida. Instalado el conjunto de esta manera se hace vacío y se introduce una pequeña cantidad de mercurio en el piezómetro, aplicando una ligera sobrepresión sobre la superficie del mercurio T. Esta sobrepresión hace ascender la columna de mercurio hasta desbordar la parte superior del tubo. Los tubos capilares que se observan en la figura tienen como objeto el que el mercurio, al caer desde la parte superior, no se reparta por la instalación de vacío y no entre en contacto con la zona engrasada de los conos esmerilados.

Cuando se trata de mezclas, en lugar de soldar una ampolla por la parte Y se sueldan ambas ampollas y, además, en la rama del piezómetro que va a contener las sustancias, se introduce un agitador metálico que pueda moverse desde el exterior con un imán para lograr de esta manera una mezcla perfecta de sustancias; nosotros hemos utilizado un alambre de acero en espiral.

El mercurio que se ha depositado en el piezómetro se solidifica con aire líquido, con lo cual obtenemos un cierre perfecto quedando la zona D totalmente aislada. Con un imán movemos desde el exterior otro imán encerrado en V, para romper las ampollas por el punto débil indicado en la fi-



E.:1:1

Figura 11.-PIEZOMETRO

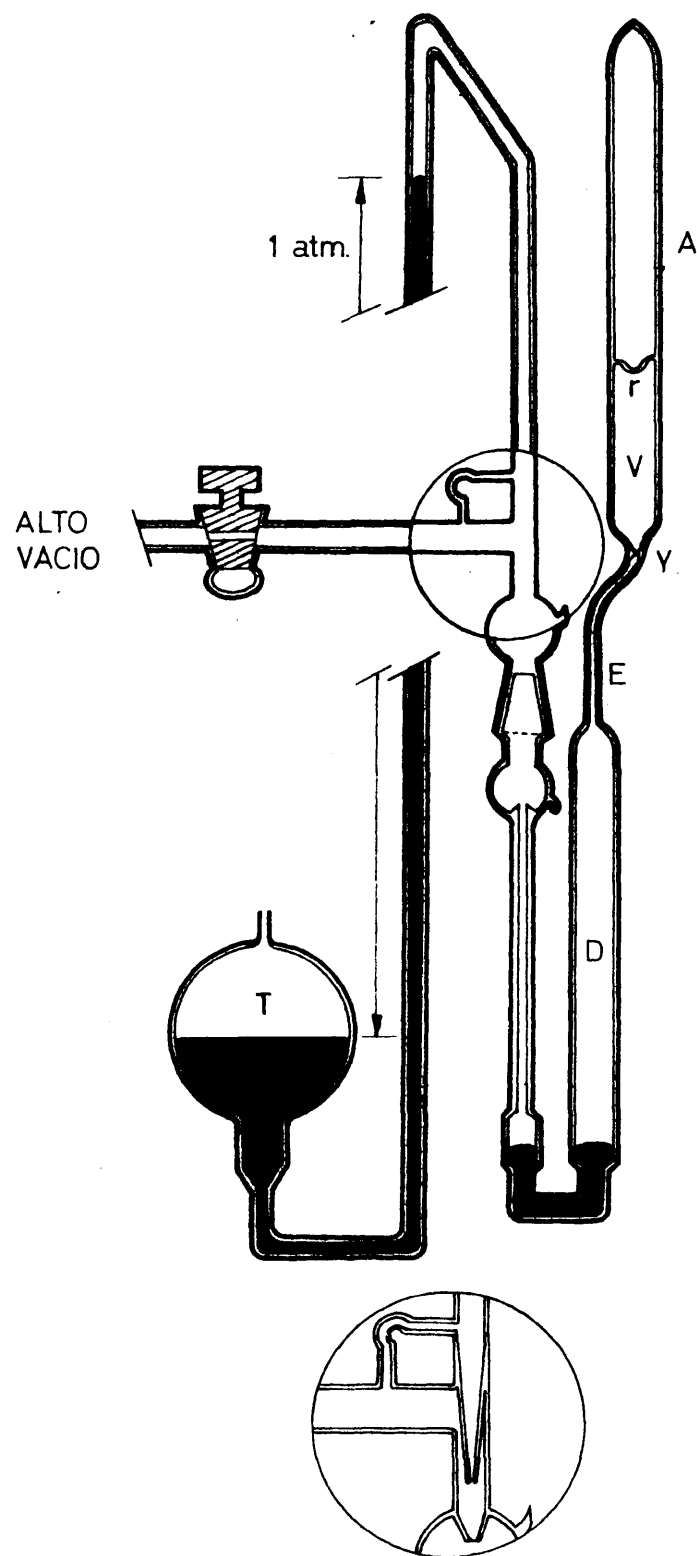


Figura 12.-LLENADO DE PIEZOMETRO

gura. El líquido cae al depósito del piezómetro donde se solidifica y, cuando la sustancia está recogida en este depósito, se cierra a la llama por el estrangulamiento E. En estas condiciones se deja a temperatura ambiente y el mercurio funde; en este momento ha de añadirse de la manera ya indicada, el mercurio necesario para completar el volumen del piezómetro. Cuando se ha logrado esto, se puede retirar el piezómetro sobre el cual, previamente enrasada la altura de mercurio, podemos realizar la determinación de la compresibilidad isotérmica de las sustancias o mezcla de que se trate.

La determinación de la compresibilidad isotérmica, como se verá más adelante, se basa en las lecturas de la altura del menisco de mercurio en el capilar calibrado; por ello, es necesario que durante todo el intervalo de presiones (de 0 a 20 atm.) se mantenga el menisco dentro del capilar.

Mediante ensayos previos, comunicando la presión máxima 20 atm. se llegó a conocer el descenso aproximado de la columna de mercurio. Se observó, para las temperaturas de medida, con la cantidad de sustancia empleada, que el descenso en el capilar está comprendido entre 4 y 5 cm. Así pues, debe enrasarse el menisco en la parte superior del capilar, para la temperatura más baja de las experiencias, cuando se trata de la compresibilidad.

También se ha de tener en cuenta que es necesario desplazar una cierta cantidad de mercurio para proseguir las experiencias a temperaturas superiores y debe elevarse la temperatura unos 5°C por encima de aquella a la cual vamos a realizar las siguientes determinaciones, para que el menisco quede convenientemente enrasado para esta nueva temperatura. El mercurio desplazado en estas sucesivas elevaciones de temperatura se recoge en la esfera A del piezómetro y se tiene en cuenta a la hora de realizar los cálculos.

3. Sistema de presión

3a. Cámaras de presión

Son los aparatos destinados a alojar los piezómetros, para la determinación de la compresibilidad isotérmica. Construidas en bronce según el esquema de la Figura 13, consisten en bloques paralelepípedicos con dos cavidades cilíndricas, comunicadas a lo largo de sus ejes y de diámetro suficiente para permitir alojar en su interior los piezómetros con mínima holgura.

Dos ventanillas longitudinales, enfrentadas entre sí y con la cavidad cilíndrica de menor diámetro, donde irá alojado el tubo capilar del piezómetro, permiten ver el interior. Estas ventanillas se cierran con placas de vidrio de 5,5 mm de espesor y dimensiones de 1,5x11,5 cm, ajustadas por juntas de teflón en las dos caras; las placas de sujeción llevan las ventanillas correspondientes para permitir ver a su través el tubo capilar del piezómetro. Otras dos placas cierran mediante juntas de teflón (este caso pueden utilizarse otros materiales): las caras superior e inferior de la cámaras. La tapa superior está provista de una tuerca perforada y se une a través de ésta a la línea de presión; la inferior no tiene nada especial: solo vale para cerrar la cámara por debajo.

3b. Manómetro de medida

La presión se aplica a través de un sistema de válvulas, desde una botella de nitrógeno, comprimido a 150 Kg/cm^2 a las cámaras y se registra en un manómetro de precisión Bundenberg Gauge Co. Ltd. graduado de 0 a 40 atm. en intervalos de 0,2 atm.

Finalmente diremos que el catetómetro utilizado fué

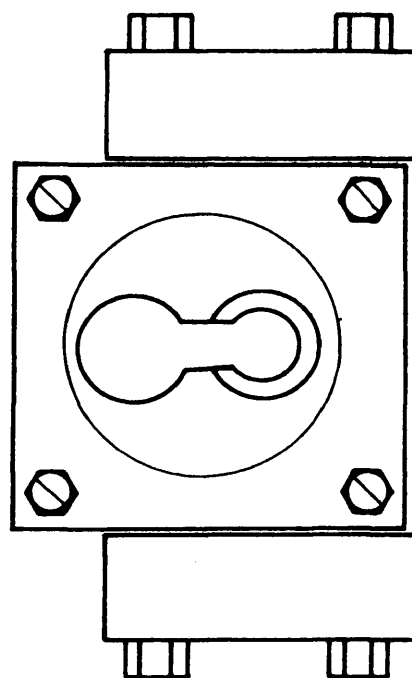
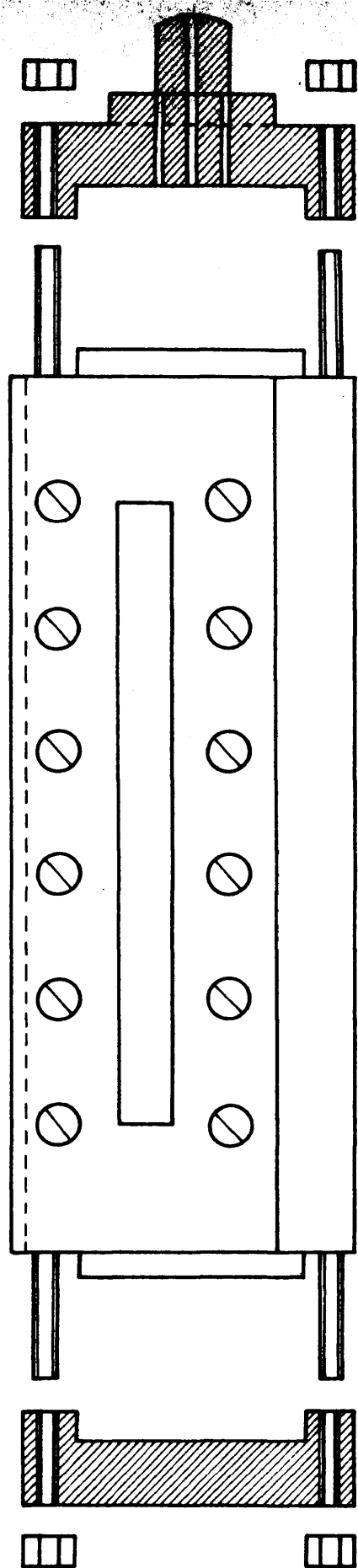


Figura 13.-CAMARA

calibrado frente a una regla patrón a 20°C, comprobándose que su precisión 0,01 mm, era satisfactoria para la realización de las medidas experimentales, de la variación de la altura del menisco de mercurio en el capilar cuando se varía la presión.

4. Cálculo de dv^E/dp

La expresión que nos da la variación del volumen de exceso con la presión puede obtenerse derivando la ecuación (2.1) con respecto a la presión, con lo que obtenemos:

$$\frac{dv^E}{dp} = \frac{dv}{dp} - x_1 \frac{dv_1}{dp} - x_2 \frac{dv_2}{dp} \quad (2.15)$$

donde las letras minúsculas representan volúmenes molares. Así, (2.15) puede también escribirse:

$$\frac{dv^E}{dp} = \frac{1}{n_1+n_2} \frac{dV}{dp} - \frac{x_1}{n_1+n_2} \frac{dV_1}{dp} - \frac{x_2}{n_1+n_2} \frac{dV_2}{dp} \quad (2.16)$$

La determinación de dv^E/dp requiere, pues, conocer dV/dp para cada uno de los componentes puros y para la mezcla, así como la fracción molar a la que medimos.

4a. Cálculo de dV/dp

Esta magnitud está relacionada con el coeficiente de compresibilidad isotérmica κ_T según la expresión:

$$\kappa_T = - V^{-1} (dV/dp)_T \quad (2.17)$$

La magnitud que medimos es $(dh/dp)_T$ que resulta de los efec-

tos combinados de la presión sobre el volumen de líquido objeto de estudio confinado en el piezómetro, sobre el volumen de mercurio del cierre y sobre el volumen del piezómetro; ha de tenerse en cuenta que la presión es la misma tanto en las paredes interiores como exteriores del piezómetro.

Sea V_R el volumen del piezómetro hasta una marca de referencia R; V_L el volumen del líquido estudiado y V_{Hg} el volumen de mercurio, a una cierta temperatura T. Sea h la altura del menisco en relación a la marca del capilar y A la sección del capilar. Podemos establecer:

$$V_L + V_{Hg} = V_R + h.A \quad (2.18)$$

Derivando respecto a p, resultará:

$$\frac{dV_L}{dp} + \frac{dV_{Hg}}{dp} = \frac{dV_R}{dp} + A \frac{dh}{dp} + h \frac{dA}{dp} \quad (2.19)$$

Las cantidades A, h y dh/dp han sido medidas experimentalmente.

Las cantidades dV_R/dp y dA/dp son despreciables debido a que la presión actúa sobre paredes interiores y exteriores del piezómetro.

Con esto queda:

$$\frac{dV_L}{dp} = A \frac{dh}{dp} + \kappa_{Hg} V_{Hg} \quad (2.20)$$

Para poder utilizar la ecuación (2.20) necesitamos conocer el volumen de mercurio y su compresibilidad isotérmica.

El primero lo obtenemos, conocida su masa, a partir de datos sobre la densidad, dados por la ecuación¹³:

$$\rho_{Hg} = 13,5951 / (1 + 1,81456 \cdot 10^{-4} t + 9,205 \cdot 10^{-9} t^2 + 6,608 \cdot 10^{-12} t^3 + 6,732 \cdot 10^{-14} t^4) \quad (2.21)$$

donde t es la temperatura centígrada y ρ_{Hg} la densidad del mercurio a esta temperatura.

La compresibilidad isotérmica del mercurio se ha tomado de Díaz Peña y Mc Glashan¹².

La técnica descrita permite la medida de la compresibilidad isotérmica a varias temperaturas; los piezómetros se introducen en las cámaras convenientemente enrasada la altura del menisco de mercurio en el capilar para la temperatura más baja de la experiencia y no se sacan de ellos hasta que se han realizado todas las medidas a diferentes temperaturas. El volumen de mercurio que aparece en la expresión (2.20) es diferente a cada temperatura debido a que en el calentamiento entre dos temperaturas sucesivas parte del mercurio se desplaza a la esfera A del piezómetro.

Los datos que conocemos son el peso de mercurio desplazado a la esfera A, al final de la experiencia W_{Tf}^A y el peso de mercurio en el piezómetro a la temperatura final W_{Tf}^t .

El peso total de mercurio, W^t será:

$$W^t = W_{\text{Tf}}^A + W_{\text{Tf}}^t \quad (2.22)$$

Para calcular el volumen de mercurio a cada temperatura, W_{T}^{Hg} , establecemos la igualdad:

$$V_{\text{T}}^{\text{Hg}} = V_{\text{R}} + A h_{\text{T}} - V_{\text{T}}^{\text{L}} \quad (2.23)$$

donde V_{R} es el volumen del piezómetro hasta la marca de referencia, A es la sección del capilar, h_{T} la altura del menisco con relación a R y V_{T}^{L} es el volumen de líquido en el piezómetro a la temperatura T. En la igualdad (2.23), hemos supuesto que V_{R} y A no varían con la temperatura, suposición razonable ya que el coeficiente de expansión cúbica del vi-

drio Pyrex es $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ grad}^{-1}$. ¹⁴

Por otra parte, si llamamos W_T al peso de mercurio en la esfera A a la temperatura T, podemos establecer para el volumen total a cualquier temperatura V_T :

$$V_T^t = V_T^L + V_T^{Hg} + W_T^A / d_T^{Hg} \quad (2.24)$$

El peso de mercurio en la esfera A para la temperatura inicial T_0 es nulo ($W_{T_0}^A = 0$); para la temperatura final T_f , es W_T^A , que es la cantidad que medimos; d_T^{Hg} es la densidad del mercurio a la temperatura T.

Por sustitución de (2.23) en (2.24) resulta:

$$V_T^t = V_T^L + V_R + Ah_T - V_T^L + \frac{W_T^A}{d_T^{Hg}} = V_R + Ah_T + W_T^A / d_T^{Hg} \quad (2.25)$$

La variación con la temperatura del volumen del líquido confinado en el piezómetro y del mercurio la podemos expresar por medio de una ecuación de la forma:

$$V_T^j = V_{T_0}^j (1 + \alpha^j T + \beta^j T^2 + \dots) \quad (2.26)$$

donde j se refiere a cada uno de los componentes: sistema estudiado y mercurio. Podemos suponer una variación lineal, con lo que tendríamos

$$\Sigma V_T^j = \Sigma V_{T_0}^j + \Sigma \alpha^j V_{T_0}^j T \quad (2.27)$$

El volumen total del líquido sería:

Para T_i

$$V_{T_i}^t = V_0^t + \Sigma \alpha^j V_{T_0}^j T_i = V_R + h_{T_i} \cdot A \quad (2.28)$$

Para T

$$V_T^t = V_O^t + \sum \alpha^j V_{TO}^j T = V_R + h_T \cdot A + \frac{W_T^A}{d_T^{Hg}} \quad (2.29)$$

Para Tf

$$V_{Tf}^t = V_O^t + \sum \alpha^j V_{TO}^j T_{f...} = V_R + h_{Tf} \cdot A + \frac{W_{Tf}^A}{d_{Tf}^{Hg}} \quad (2.30)$$

De (2.28) y (2.29) obtenemos:

$$h_T \cdot A + W_T^A / d_T^{Hg} = h_{Ti} A + \sum \alpha^j V_{TO}^j (T - Ti) \quad (2.31)$$

De (2.28) y (2.30) obtenemos:

$$h_{Tf} \cdot A + W_{Tf}^A / d_{Tf}^{Hg} = h_{Ti} A + \sum \alpha^j V_{TO}^j (T_f - Ti) \quad (2.32)$$

Luego eliminando $\sum \alpha^j V_{TO}^j$ entre (2.31) y (2.32) queda:

$$W_T^A / d_T^{Hg} = (h_{Ti} - h_T) A + (h_{Tf} - h_{Ti}) A \frac{T - Ti}{T_f - Ti} + \frac{W_{Tf}^A}{d_{Tf}^{Hg}} \frac{T - Ti}{T_f - Ti} \quad (2.33)$$

expresión que nos da el volumen de mercurio en la esfera A para cada temperatura, en función del volumen en la misma esfera al final de la experiencia.

Ahora bien, el volumen de mercurio dentro del piezómetro a una temperatura T será igual al volumen total que había dentro del piezómetro a la temperatura inicial Ti, menos el que se ha desplazado a la esfera A por calentamiento es decir:

$$V_T^{Hg} = W_T^t / d_T^{Hg} - W_T^A / d_T^{Hg} + W_{Tf}^A / d_T - W_T^A / d_T \quad (2.34)$$

y sustituyendo (2.33) en (2.34) queda:

$$V_T^{Hg} = W_{Tf}^t / d_T^{Hg} + W_{Tf}^A - (W_{Tf}^A / d_{Tf}^{Hg})(T - T_i) + \\ + (h_{T_i} - h_{T_f}) A \frac{T - T_i}{T_f - T_i} - (h_{T_i} - h_T) A \quad (2.35)$$

La fórmula (2.35) nos da el volumen de mercurio en el piezómetro a cada temperatura, en función del peso de mercurio que queda en el piezómetro y del peso de mercurio desplazado a la esfera A al final de las experiencias, así como de las alturas del menisco en el capilar a la temperatura inicial, final y temperatura de la experiencia.

La fórmula (2.35) para el caso particular de $T = T_i$ y $T = T_f$, se reduce a:

$$V_{T_i}^{Hg} = (W_{Tf}^t + W_{Tf}^A) / d_{T_i}^{Hg} = W^t / d_{T_i}^{Hg} \quad (2.36)$$

$$V_{T_f}^{Hg} = W_{Tf}^t / d_{T_f}^{Hg} \quad (2.37)$$

donde todos los símbolos tienen el significado conocido. W_{Tf}^A y W_{Tf}^t son precisamente los pesos del mercurio que determinamos experimentalmente; el primero corresponde a la masa de mercurio que sirve de cierre a la temperatura final del intervalo en el que se realizaron las medidas experimentales.

4b. Cálculo de la fracción molar

Dado que las ampollas una vez cerradas las pesamos haciendo la corrección de vacío, conocemos la cantidad de ambos componentes, m_1 y m_2 . Como también conocemos sus pesos moleculares M_1 y M_2 la fracción molar de cada componente se calcula con las expresiones:

$$x_1 = \frac{m_1/M_1}{m_1/M_1 + m_2/M_2}$$

(2.38)

$$x_2 = 1 - x_1$$

Conocidas las fracciones molares y dV/dT para los componentes y la mezcla, utilizaremos (2.15) para obtener dv^E/dp .

5. Medida de dV/dp

Como comprobación de nuestra técnica hemos medido el coeficiente de compresibilidad del n-dodecanol a varias temperaturas.

Para ello disponemos el piezómetro en la cámara de presión con la cantidad de sustancia exactamente conocida; se llena la cámara de presión con agua destilada para que la presión que se ejerza sea más uniforme dentro de la cámara. Se conecta la cámara a la línea de presión y se somete a diferentes presiones, manteniendo la temperatura constante, anotando las correspondientes lecturas de la altura del mercurio en el capilar. La magnitud que se mide experimentalmente es, pues, la variación de la altura del mercurio h , con la presión p ; es decir, $(dh/dp)_T$, de donde se puede calcular la compresibilidad isotérmica según hemos visto.

El intervalo de presiones en el que realizamos determinaciones es de 0 a 30 atm., pudiendo considerar en este intervalo la variación del volumen total como una función lineal de la presión, por lo que ajustaremos los valores experimentales a rectas.

La presión la variamos de 5 en 5 atm. si bien de manera alternativa: primero aumentando la presión hasta 30 atm.

y disminuyéndola después hasta presión cero (atmosférica), con lo cual tratamos de evitar los fenómenos de inercia. Después de cada variación de presión esperamos unos 15 minutos para que la experiencia resulte lo más exactamente isotérmica.

Terminadas las medidas pesamos el mercurio desplazado a la esfera A del piezómetro (W_{Tf}^A). Previamente se lava el mercurio en metanol caliente y después con agua destilada para privarle del n-dodecanol que pudo mezclarse con él, y luego se seca convenientemente. Así con la Ec. (2.35) obtenemos el volumen de mercurio, V_T^{Hg} , a cada temperatura.

Los valores obtenidos experimentalmente de la altura del menisco para distintos valores de la presión y para las temperaturas a las que fueron hechas las medidas experimentales (25 a 55°C, en intervalos de 10°C) están dispuestos en la tabla III y representados en las figuras 14 y 15. Se realizaron las medidas por duplicado conectando a la línea de presión dos cámaras conteniendo sendos piezómetros con distintas cantidades de n-dodecanol. En estas figuras se han reducido al origen ($h=0$) los valores experimentales a la presión atmosférica (que tomamos como cero).

Los valores experimentales se ajustan a rectas, cuya ordenada en el origen corresponde a la altura del menisco de mercurio en el capilar a presión cero (presión atmosférica) y cuya pendiente es precisamente $(dh/dp)_T$ a partir del cual se calcula, mediante (2.20), el valor de $(dV/dp)_T$ con el que se puede calcular la compresibilidad isotérmica con (2.17).

En dicha ecuación, V representa el volumen de líquido que, por mol, cuando se trata de una mezcla, se calcula con la expresión:

$$V' = x_1 v_1 + x_2 v_2 + v^E \quad (2.39)$$

TABLA III

Valores experimentales de h

Piezómetro 1

25°C

P/atm.	h_R /cm.	h_m /cm.
0,0	12,120	7,119
5,0	12,120	6,752
10,0	12,121	6,365
15,0	12,121	5,997
20,0	12,127	5,635

35,04°C

P/atm.	h_R /cm.	h_m /cm.
0,0	12,159	12,084
5,0	12,160	11,700
10,0	12,160	11,186
15,0	12,142	10,892
20,0	12,142	10,499
25,0	12,136	10,110
30,0	12,136	9,709

45,05°C

P/atm.	h_R /cm.	h_m /cm.
0,0	12,191	11,188
0,5	12,190	10,768
10,0	12,190	10,347
15,0	12,176	9,915
20,0	12,176	9,491
25,0	12,164	9,070
30,0	12,156	8,647

55,03°C

P/atm.	h_R /cm.	h_m /cm.
0,0	12,238	11,104
5,0	12,234	10,664
10,0	12,227	10,206
15,0	12,216	9,751
20,0	12,216	9,302
25,0	12,206	8,951
30,0	12,196	8,394

Piezómetro 2

25°C

P/atm.	h_R /cm.	h_m /cm.
0,0	11,564	8,537
5,0	11,564	8,114
10,0	11,564	7,691
15,0	11,556	7,249
20,0	11,556	6,826
25,0	11,557	6,404
30,0	11,555	5,979

35,04°C

P/atm.	h_m /cm.	h_m /cm.
0,0	11,453	11,784
5,0	11,453	11,335
10,0	11,456	10,873
15,0	11,456	10,403
20,0	11,450	9,954
25,0	11,450	9,490
30,0	11,450	9,041

45,05°C

P/atm.	h_R /cm.	h_m /cm.
0,0	11,425	11,235
5,0	11,425	10,761
10,0	11,424	10,264
15,0	11,424	9,766
20,0	11,417	9,285
25,0	11,417	8,797
30,0	11,422	8,306

55,03°C

P/atm.	h_R /cm.	h_m /cm.
0,0	11,418	12,258
5,0	11,418	11,728
10,0	11,416	11,197
15,0	11,417	10,668
20,0	11,417	10,148
25,0	11,419	9,619
30,0	11,418	9,101

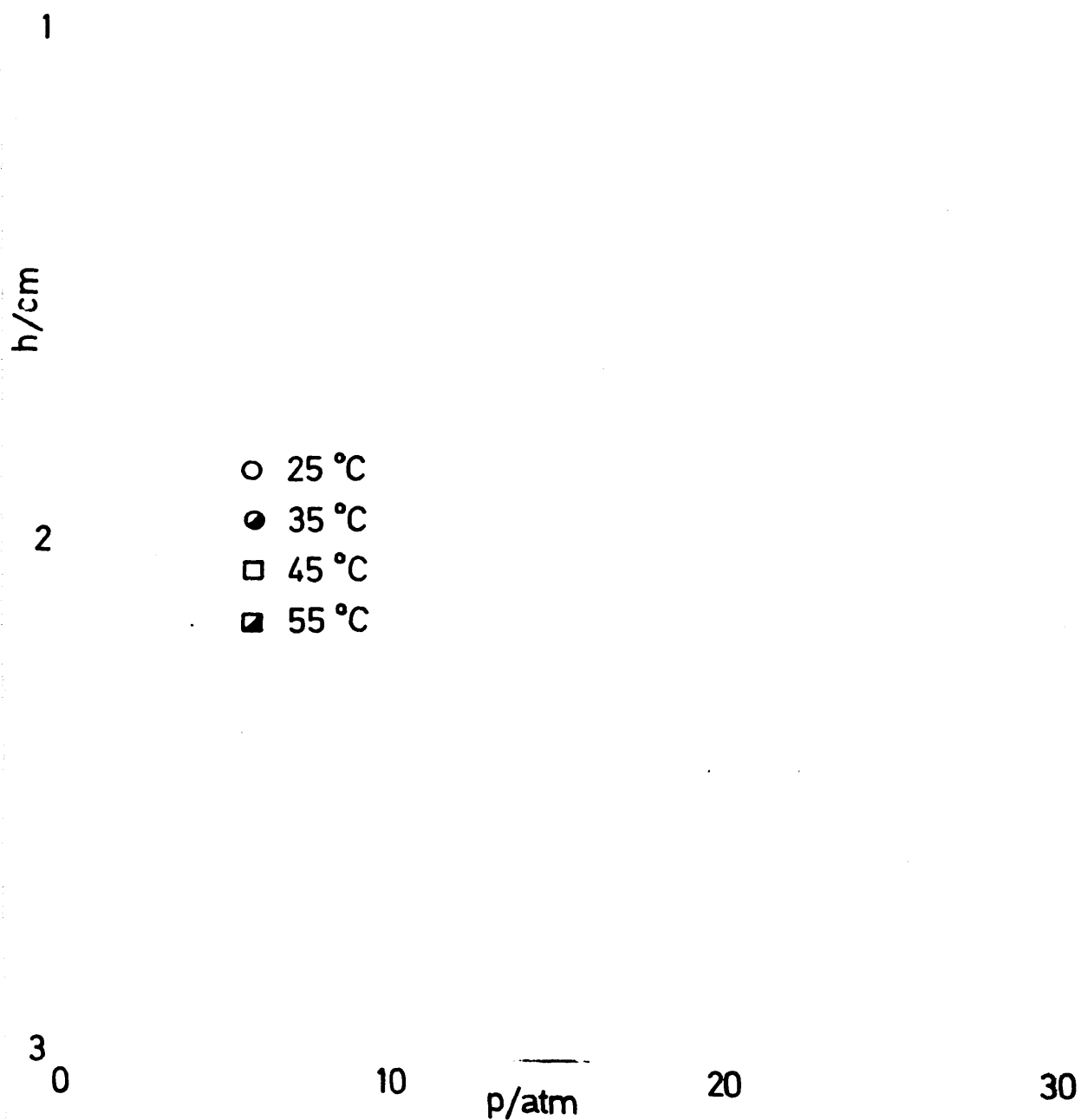


Figura 14.- PIEZOMETRO 1

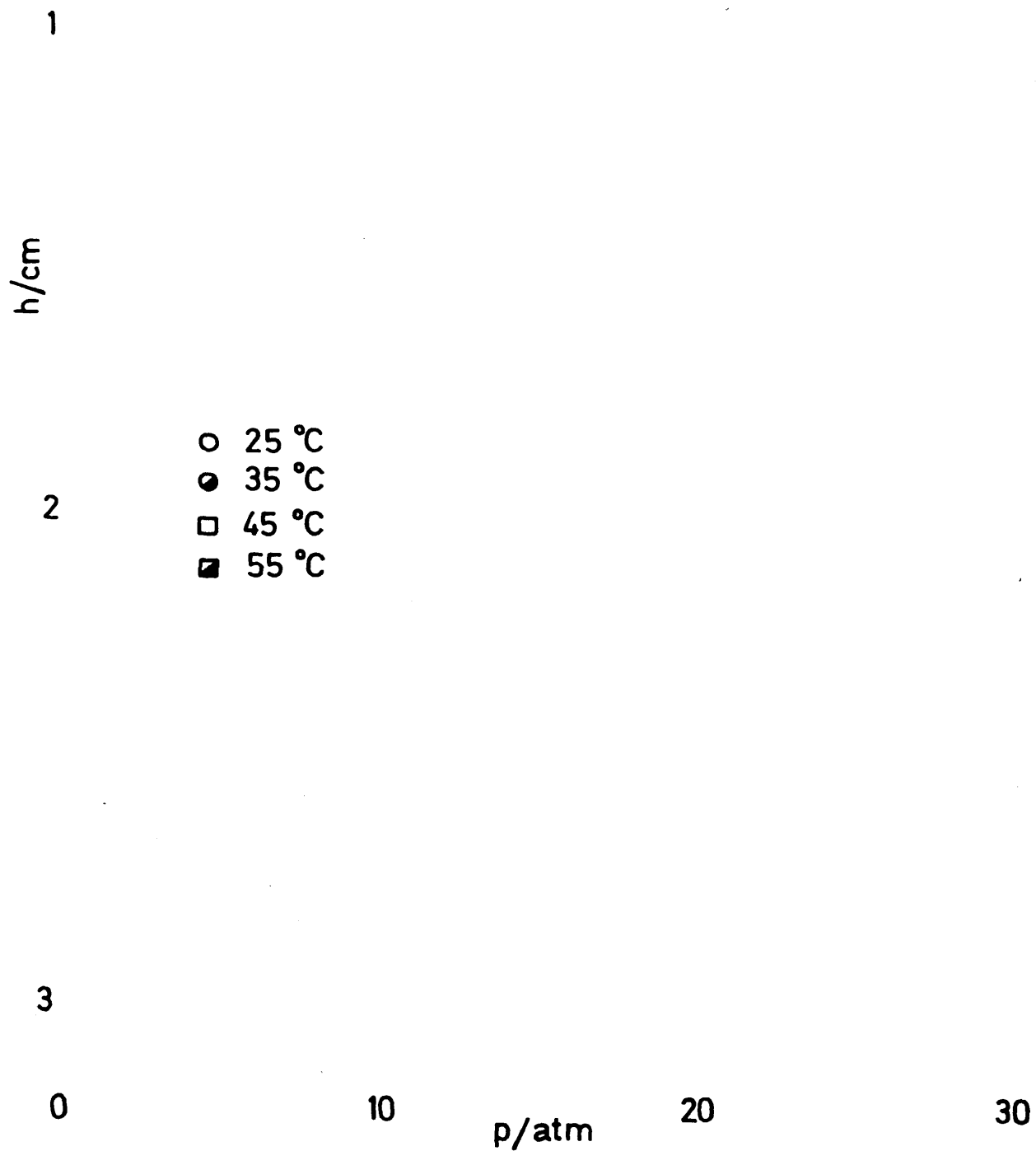


Figura 15.-PIEZOMETRO 2

donde v_1 y v_2 son los volúmenes molares de los componentes puros y v^E el volumen de exceso para la composición dada.

En la tabla IV, para cada temperatura, se han dispuesto en columnas los valores experimentales de la presión y el correspondiente valor de la altura, h , del menisco de mercurio en el capilar, con relación a la marca de referencia R. Estos valores se ajustaron por mínimos cuadrados con doble precisión a una recta función de la presión de la forma $h=ap+b$ en la que b es el valor de h para $p=0$ (h_0) y a es la pendiente de la recta y tiene el significado $(dh/dp)_T$. Este valor se ha recuadrado en las tablas.

Con los coeficientes obtenidos se han recalculado los valores de la altura, h_{cal} , que aparecen también tabulados, así como el valor de la diferencia o desviación, d , entre el valor de la altura calculado y el experimental.

Se resumen para cada experiencia los valores de la desviación standard, definida por:

$$\sigma = \pm \sqrt{\sum di^2/n} \quad (2.40)$$

y el error más probable definido por:

$$r = \pm 0,6745 \sqrt{\sum di^2/n} \quad (2.41)$$

Finalmente, en estas tablas, se han reunido los valores del volumen del líquido V_L en cc., conocidos a través de su densidad a las diferentes temperaturas¹⁵; también se han dispuesto los valores de la compresibilidad isotérmica κ_T en atm^{-1} y el valor de $(dV/dp)_T$ en $\text{cc.mol}^{-1}.\text{atm}^{-1}$ calculado según (2.20).

En la figura 16 se recoge la variación de $(dV/dp)_T$ con la temperatura y se la compara con los datos de la bibliografía¹⁵.

TABLA IV

Valores de la compresibilidad isotérmica

Piezómetro 1 : m = 3,86505 grs.

t=25°C

P/atm.	h/cm	h_{cal}/cm	d/cm.
0,0	-5,001	-5,001	0,000
5,0	-5,368	-5,374	0,006
10,0	-5,756	-5,748	-0,008
15,0	-6,124	-6,122	-0,002
20,0	-6,492	-6,496	0,004
$(dh/dp)_T = -0,074 \text{ cm/atm}$			
Desv. standard = 0,006 cm Desv. probable = 0,004 cm			
$V_L = 4,65355 \text{ cm}^3$ $\kappa_T = 73.10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ $(dV/dp)_T = -16,38.10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{atm}^{-1}$			

t=35,04°C

P/atm.	h/cm.	h_{cal}/cm	d/cm.
0,0	-0,075	-0,079	0,004
5,0	-0,460	-0,471	0,011
10,0	-0,864	-0,863	-0,001
15,0	-1,285	-1,254	-0,031
20,0	-1,643	-1,646	0,003
25,0	-2,026	-2,038	0,012
30,0	-2,427	-2,429	0,002
$(dh/dp)_T = -0,078 \text{ cm/atm}$			
Desv. standard = 0,015 cm Error probable = 0,010 cm			
$V_L = 4,69373 \text{ cm}^3$ $\kappa_T = 75.10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ $(dV/dp)_T = -17,14.10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{atm}^{-1}$			

t=45,05°C

P/atm.	h/cm.	h_{cal}/cm	d/cm
0,0	-1,003	-1,003	0,000
5,0	-1,412	-1,421	0,009
10,0	-1,845	-1,840	-0,005
15,0	-2,261	-2,258	-0,003
20,0	-2,685	-2,677	-0,008
25,0	-3,094	-3,096	0,002
30,0	-3,509	-3,514	0,005
$(dh/dp)_T = -0,083 \text{ cm/atm}$			
Desv. standard = 0,006 cm Error probable = 0,004 cm			
$V_L = 4,73362 \text{ cm}^3$ $\kappa_T = 80.10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ $(dV/dp)_T = -18,29.10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{atm}^{-1}$			

t=55,03°C

P/atm.	h/cm.	h_{cal}/cm	d/cm.
0,0	-1,134	-1,130	-0,004
5,0	-1,570	-1,575	0,005
10,0	-2,021	-2,021	0,000
15,0	-2,465	-2,466	0,001
20,0	-2,914	-2,911	-0,003
25,0	-3,355	-3,356	0,001
30,0	-3,802	-3,802	0,000
$(dh/dp)_T = -0,089 \text{ cm/atm.}$			
Desv. standard = 0,003 cm Error probable = 0,002 cm			
$V_L = 4,77114 \text{ cm}^3$ $\kappa_T = 84.10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ $(dV/dp)_T = -19,43.10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{atm}^{-1}$			

TABLA IV (continuación)

Valores de la compresibilidad isotérmica

Piezómetro 2 : m=4,53870 grs.

t=25°C

P/atm.	h/cm.	h_{cal}/cm	d/cm.
0,0	-3,027	-3,026	-0,001
5,0	-3,450	-3,452	0,002
10,0	-3,873	-3,877	0,004
15,0	-4,307	-4,302	-0,005
20,0	-4,730	-4,728	-0,002
25,0	-5,153	-5,153	0,000
30,0	-5,576	-5,578	0,002
$(dh/dp)_T = -0,085 \text{ cm/atm}$			
Desv.standard = 0,003 cm Error probable= 0,002 cm			
$V_L = 5,4663 \text{ cm}^3$ $\kappa_T = 71,10 \text{ atm}^{-1}$ $(dV/dp)_T = -15,96 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ atm}^{-1}$			

t=35,04°C

P/atm.	h/cm.	h_{cal}/cm	d/cm.
0,0	0,331	0,332	-0,001
5,0	-0,118	-0,126	0,008
10,0	-0,583	-0,583	0,000
15,0	-1,053	-1,041	-0,012
20,0	-1,496	-1,499	0,003
25,0	-1,960	-1,957	-0,003
30,0	-2,409	-2,414	0,005
$(dh/dp)_T = -0,091 \text{ cm/atm}$			
Desv.standard = 0,007 cm Error probable= 0,004 cm			
$V_L = 5,51181 \text{ cm}^{-1}$ $\kappa_T = 75 \cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ $(dV/dp)_T = -17,14 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ atm}^{-1}$			

t=45,05°C

P/atm.	h/cm.	h_{cal}/cm	d/cm.
0,0	-0,190	-0,185	-0,005
5,0	-0,664	-0,673	0,009
10,0	-1,160	-1,161	0,001
15,0	-1,658	-1,649	-0,009
20,0	-2,132	-2,136	0,004
25,0	-2,620	-2,624	0,004
30,0	-3,116	-3,112	-0,004
$(dh/dp)_T = -0,097 \text{ cm/atm}$			
Desv.standard = 0,007 cm Error probable= 0,004 cm			
$V_L = 5,55866 \text{ cm}^3$ $\kappa_T = 79 \cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ $(dV/dp)_T = -18,24 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ atm}^{-1}$			

t=55,03°C

P/atm.	h/cm.	h_{cal}/cm	d/cm.
0,0	0,840	0,836	0,004
5,0	0,310	0,309	0,001
10,0	-0,219	-0,217	-0,002
15,0	-0,749	-0,743	-0,006
20,0	-1,269	-1,270	0,001
25,0	-1,800	-1,796	-0,004
30,0	-2,317	-2,323	0,006
$(dh/dp)_T = -0,105 \text{ cm/atm}$			
Desv.standard = 0,004 cm Error probable= 0,003 cm			
$V_L = 5,60271 \text{ cm}^3$ $\kappa_T = 85 \cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ $(dV/dp)_T = -19,64 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ atm}^{-1}$			

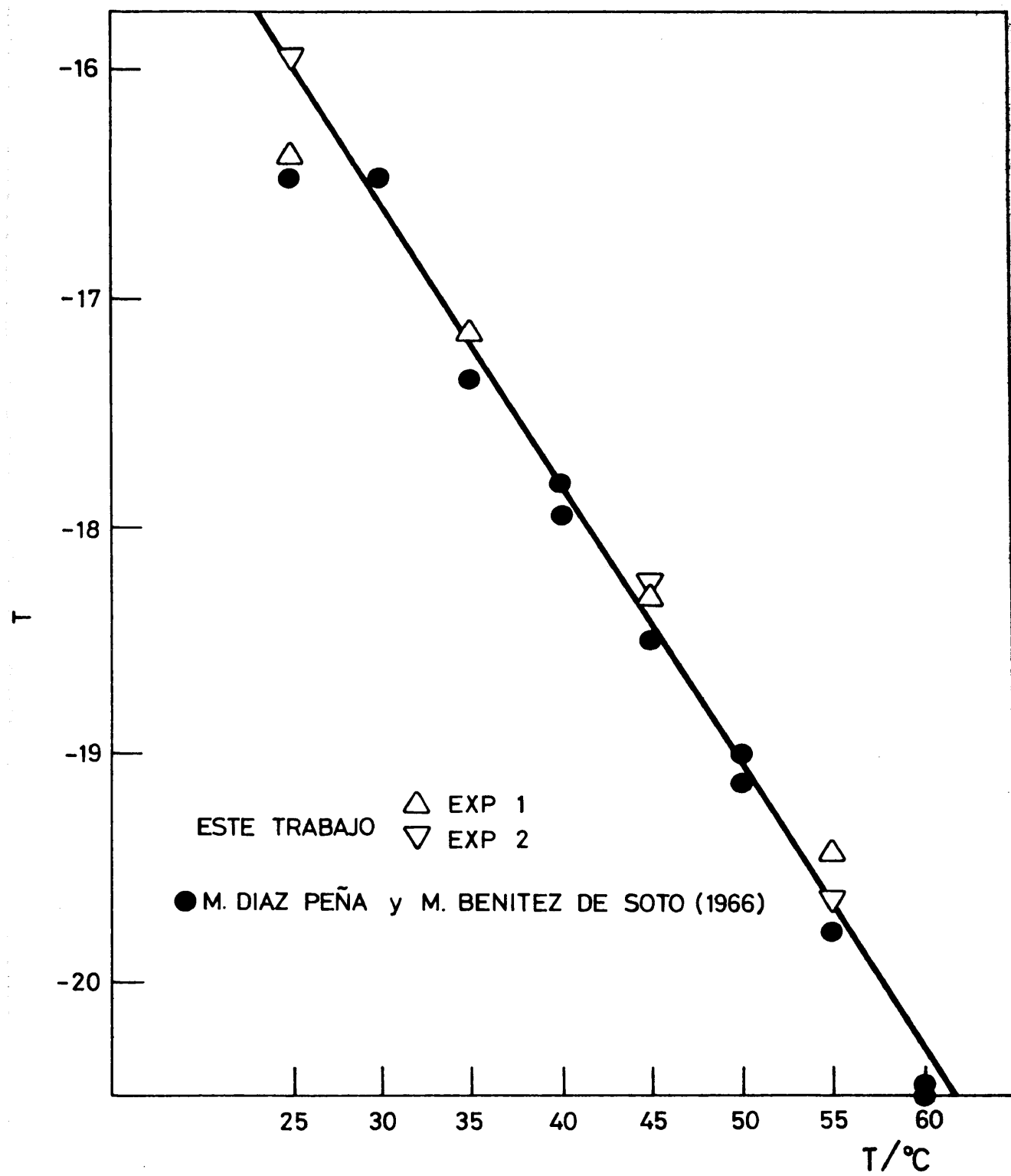


FIG. 16.— COMPRESIBILIDAD n -DODECANOL

6. Estimación del error

6a. Error en las fracciones molares

De la ec. (2.38) se deduce:

$$\epsilon_1 = \frac{\Delta x_1}{x_1} = \frac{\Delta(m_1/M_1)}{(m_1/M_1)} + \frac{\Delta(m_1/M_1 + m_2/M_2)}{(m_1/M_1 + m_2/M_2)} \quad (2.42)$$

Las masas, m_1 y m_2 , son del orden de los 3 g. ($\Delta m = 0,0001$ g) y para el sistema benceno-hexadecano, es $M_1 = 78$ t $M_2 = 226$, pudiendo suponer un error en la determinación de M_1 y M_2 del orden de $1/10000$. Según esto:

$$\frac{\Delta(m_1/M_1)}{(m_1/M_1)} = \frac{\Delta m_1}{m_1} + \frac{\Delta M_1}{M_1} = \frac{1}{10000} + \frac{1}{30000} = \frac{4}{30000}$$

$$\Delta \left(\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} \right) = \Delta \left(\frac{m_1}{M_1} \right) + \Delta \left(\frac{m_2}{M_2} \right) = \frac{4}{30000} \left(\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} \right)$$

De este modo:

$$\epsilon_1 = \frac{4}{30000} + \frac{4}{30000} = \frac{8}{30000} < \frac{3}{10000}$$

6b. Error en la determinación de $(dV/dp)_T$

En la ec. (2.20) podemos conocer A con un error menor de $1/10000$.

Por otro lado conocemos la precisión con la que medimos h ($\Delta h = \pm 0,001$ cm) y p ($\Delta p = \pm 0,1$ atm); con ello podemos calcular el error que se obtendrá en la medida de dh/dp .

En efecto, los datos experimentales los ajustamos a rectas del tipo $h=ap+b$ y la teoría de errores nos da como error standard de la pendiente, a , la expresión:

$$\sigma_a = \sigma_h \sqrt{\frac{1}{n S_p^2}} \quad (2.43)$$

y el de la ordenada en el origen, b :

$$\sigma_b = \sigma_h \sqrt{\frac{p^2}{n S_t^2}} \quad (2.44)$$

donde es:

$$\sigma_h = \sqrt{\frac{\sum di^2}{h-2}} \quad (2.45)$$

Aquí di representa la diferencia entre el valor experimental de h y el del ajuste; $\overline{p^2}$ y S_p^2 vienen definidos por las ecuaciones:

$$\overline{p^2} = \frac{\sum p_i^2}{n} \quad (2.46)$$

$$S_p^2 = \sum p_i^2 - \left(\frac{\sum p_i}{n} \right)^2 \quad (2.47)$$

y n es el número de medidas.

Aplicando lo anteriormente dicho a una de las medidas de n -dodecanol, la de 25°C , por ejemplo, obtenemos:

$$\sigma_h = \sqrt{\frac{\sum di^2}{n-2}} = 4,17 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

$$\overline{p^2} = \frac{\sum p_i^2}{n} = 252,08 \text{ atm}^2$$

$$S_p^2 = (3025 - 167) \text{ atm}^2 = 2858 \text{ atm}^2$$

Luego:

$$\sigma_a = 4,17 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \sqrt{\frac{1}{12 \times 2858}} \text{ atm}^2 < 3 \cdot 10^{-5} \text{ cm/atm}$$

Así pues:

$$\frac{\sigma_a}{a} = \frac{3 \cdot 10^{-5}}{0,0740} = \frac{4}{10000}$$

y el error relativo cometido en el primer término de (2.20) es del orden de 2/1000.

Dado que el segundo término de dicha ecuación es más cincuenta veces inferior al primero, debido al bajo coeficiente de compresibilidad del mercurio, podemos considerar que su determinación no produce error en la determinación de dV/dp para el sistema estudiado.

BIBLIOGRAFIA

- (1) BECKER, J.A., GREEW, C.B. y PEARSON, G.L., *Trans. Amer. Inst. Electr. Engrs.*, 65, 711, (1946).
- (2) DESMYTER, A. y VAN DER WAALS, J.H., *Rec. Trav. Chim.*, 77, 53 (1958).
- (3) PFLUG, H.D. y BENSON, G.C., *Can. J. Chem.*, 46, 287 (1968)
- (4) POWELL, R.J. y SWINTON, F.L., *J. Chem. Eng. Data*, 13, 260, (1968).
- (5) DIAZ PEÑA, M. y RODRIGUEZ CHEDA, D., *An. Real Soc. Esp. Fis. Quím., Ser. B*, 66, 637 (1970).
- (6) STOKES, R.H., LEVIEN, B.J. y MARSH, K.N., *J. Chem. Thermodynamics*, 2, 43 (1970).
- (7) LECHTER, T.M., *J. Chem. Thermodynamics.*, 4, 159 (1972)
- (8) KOHLRAUS, E.; "Praktische Physick", B. G. Toubner, Berlin (1953).
- (9) Dato de la casa proveedora: PYREX. SOVIREL.
- (10) Instituto Nacional de Metereología. C. Universitaria. Madrid.
- (11) "Handbook of Chemistry and Physics", 45 ed. The Chemical Rubber Co. Cleveland, Ohio (1964).
- (12) DIAZ PEÑA, M. y Mc GLASHAN, M.L., *Trans. Faraday Soc.*, 55, 2018 (1959).
- (13) International Critical Tables. Mc Graw-Hill (1927).
- (14) Dato de la casa proveedora: PYREX. SOVIREL

CAPITULO III

RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1.- SUSTANCIAS

A continuación se da la procedencia de las diferentes sustancias utilizadas y los métodos de purificación cuando fué necesario.

Como criterio de pureza utilizado para las sustancias que se exponen se utilizó la cromatografía de gases y el índice de refracción en algunas, y en todas sus densidades que se indican en la tabla V. junto con los valores bibliográficos.

Mercurio

El mercurio utilizado en los tres tipos de medidas se lavó con gasolina, metanol, ácido nítrico al 10%, agua, hidróxido sódico al 10% y agua destilada. Se secó calentándolo a unos 130°C aproximadamente mientras se pesaba una corriente de aire. Finalmente se bidestiló a presión reducida.

Benceno

El benceno utilizado fué el Carlo-Erba, RS, para cromatografía, al que se le hiló sodio antes de utilizarlo. También se utilizó benceno de la casa Riedel y Hahn que se lavó con ácido sulfúrico concentrado para quitarle el tiofeno y se destiló en una columna de anillos Raschid.

n-Alcanos

Se utilizó n-hexano de la casa Merck, con sodio hilado por todo tratamiento.

El n-Octano, n-Decano, n-Dodecano y n-Tetradecano, eran de la casa Fluka, tipo purum, y se rectificaron en columna de fraccionamiento recogién dose sobre sodio hilado.

El n-Hexadecano y n-Octadecano, de la misma casa y tipo que los anteriores se purificaron por destilación a presión reducida en columna de relleno de anillos FENSKE.

El n-Eicosano, análogo a los anteriores se purificó por el método de fusión por zonas con un ciclo de 24 horas en 5 semanas.

Por último, el docosano, de la casa FLUKA, tipo práctico, se purificó por el mismo método que el eicosano.

TABLA V

a) Densidades a 25°C

Sustancia	ρ^{25} gr/ml	
	Este trabajo	Bibliografía ¹
Benceno	0,87368 ^I 0,87340 ^{II}	0,87370
n-Hexano	0,65479 ^{III}	0,65481
n-Octano	0,69862	0,69849
n-Decano	0,72645	0,72625
n-Dodecano	0,74537	0,74516
n-Tetradecano	0,75919	0,7593
n-Hexadecano	0,76994	0,77001

b) Densidades a 50°C

Sustancia	$\rho^{50^{\circ}\text{C}}$ gr/ml	
	Este trabajo	Bibliografía ¹
n-Octadecano	0,76205	0,7616
n-Eicosano	0,76905	0,7688
n-Docosano	0,77541	0,77566 ²

I Productos de la casa "Carlo Erba"

II Productos de la casa "Riedel y Hahn"

III Productos de la casa "Merck"

3.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

A) Volumen de exceso

3.1. *Sistemas medidos a 25°C*

Se ha determinado experimentalmente el volumen de mezcla de seis sistemas binarios, utilizando la técnica picnométrica.

Los resultados experimentales se dan en las tablas VI-XI inclusives.

En estas tablas figuran siete columnas: en las dos primeras se representa el valor de la fracción molar de cada uno de los componentes; la tercera da el valor de la densidad de la mezcla para la fracción molar correspondiente; la cuarta, el volumen de exceso determinado experimentalmente. La quinta nos da el valor $V^E/x_1.x_2$. Los resultados de las columnas cuarta y quinta están representados gráficamente en las figuras 22 y 23.

Estos valores se han ajustado a polinomios, según se verá en 3.3.A, con los que se recalcula el volumen de exceso; el resultado se expone en la sexta columna. La séptima recoge los valores de la diferencia entre el valor experimental y el calculado.

Estas diferencias están representadas en la figura 17, en la que además se representan los valores dados por Harris y Dunlop³, Nigam et al⁴, Lechter⁵, Schmidt et al⁶, Heric y Brewer⁷. La curva de trazos representa el 5% de desviación.

TABLA VI
VOLUMEN DE EXCESO A 25°C

BENCENO + n-HEXANO

x_1	x_2	D g/cm ³	V^E cm ³ /mol	$V^E/x_1 \cdot x_2$ cm ³ /mol	$V^E_{cal.}$ cm ³ /mol	d cm ³ /mol
0		0,65479				
0,3461	0,6539	0,71063	0,326	1,4405	0,3344	-0,0084
0,3994	0,6006	0,72050	0,370	1,5424	0,3625	0,0075
0,4559	0,5441	0,73157	0,388	1,5642	0,3842	0,0038
0,5266	0,4734	0,74613	0,405	1,6246	0,3987	0,0063
0,6356	0,3644	0,77051	0,387	1,6790	0,3844	0,0026
0,6831	0,3169	0,78191	0,366	1,6907	0,3729	-0,0069
0,6965	0,3035	0,78526	0,354	1,6746	0,3665	-0,0125
0,7394	0,2606	0,79606	0,337	1,7489	0,3412	-0,0042
0,7904	0,2096	0,80966	0,287	1,7324	0,3009	-0,0139
0,8041	0,1959	0,81311	0,311	1,9743	0,2881	0,0229
0,8062	0,1938	0,81380	0,295	1,8881	0,2861	0,0089
0,8627	0,1373	0,83001	0,217	1,8320	0,2232	-0,0062

0,87368

TABLA VII
VOLUMEN DE EXCESO A 25°C

BENCENO + n-OCTANO

x_1	x_2	D g/cm ³	V^E cm ³ /mol	$V^E/x_1 \cdot x_2$ cm ³ /mol	$V^E_{cal.}$ cm ³ /mol	d cm ³ /mol
0,2601	0,7399	0,72448	0,462	2,4006	0,4598	0,0027
0,4341	0,5659	0,74638	0,685	2,7884	0,6830	0,0020
0,4474	0,5526	0,74825	0,698	2,8232	0,6937	0,0043
0,4754	0,5246	0,75235	0,714	2,8629	0,7127	0,0013
0,4777	0,5223	0,75279	0,698	2,7976	0,7140	-0,0160
0,5152	0,4848	0,75848	0,724	2,8987	0,7310	-0,0070
0,5702	0,4298	0,76742	0,741	3,0236	0,7383	0,0027
0,6437	0,3563	0,78064	0,718	3,1306	0,7136	0,0044
0,6669	0,3331	0,78510	0,707	3,1826	0,6972	0,0098
0,7156	0,2844	0,79515	0,651	3,1988	0,6491	0,0019
0,7899	0,2101	0,81207	0,534	3,2177	0,5396	-0,0056

TABLA VIII
VOLUMEN DE EXCESO A 25°C

BENCENO + n-DECANO

x_1	x_2	D g/cm ³	V^F cm ³ /mol	$V^E/x_1 \cdot x_2$ cm ³ /mol	$V^E_{cal.}$ cm ³ /mol	d cm ³ /mol
0,3339	0,6661	0,75081	0,642	2,8866	0,6691	-0,0271
0,3344	0,6656	0,75082	0,650	2,9203	0,6699	-0,0199
0,3495	0,6505	0,75231	0,650	2,8590	0,6927	-0,0427
0,3676	0,6324	0,75383	0,715	3,0757	0,7187	0,0037
0,3706	0,6294	0,75418	0,706	3,0267	0,7229	-0,0169
0,4042	0,5958	0,75710	0,827	3,4341	0,7664	0,0606
0,4082	0,5918	0,75772	0,789	3,2661	0,7711	0,0179
0,4121	0,5879	0,75809	0,799	3,2979	0,7757	0,0233
0,4172	0,5828	0,75869	0,784	3,2450	0,7816	0,0074
0,4307	0,5693	0,75993	0,838	3,4177	0,7963	0,0417
0,5943	0,4057	0,78022	0,870	3,6083	0,8806	-0,0106
0,6324	0,3676	0,78575	0,874	3,7596	0,8710	0,0030
0,6531	0,3469	0,78910	0,844	3,7253	0,8605	-0,0165
0,6622	0,3378	0,79038	0,867	3,8759	0,8546	0,0124
0,6889	0,3111	0,79503	0,816	3,8074	0,8329	-0,0169
0,7112	0,2888	0,79885	3,808	3,9339	0,8096	-0,0016

TABLA IX
VOLUMEN DE EXCESO A 25°C
BENCENO + n-DODECANO

x_1	x_2	D g/cm ³	v^E cm ³ /mol	v^E/x_1x_2 cm ³ /mol	$v^{E_{cal.}}$ cm ³ /mol	d cm ³ /mol
0.2146	0.7854	0.75577	0.517	3.0674	0.5092	0.0078
0.2297	0.7703	0.75675	0.516	2.9163	0.5393	-0.0283
0.4870	0.5130	0.77531	0.982	3.9307	0.9288	0.0532
0.5179	0.4821	0.77848	0.961	3.8489	0.9548	0.0062
0.5850	0.4150	0.78552	1.003	4.1314	0.9893	0.0137
0.7012	0.2988	0.80069	0.975	4.6535	0.9578	0.0172
0.7141	0.2859	0.80280	0.941	4.6091	0.9455	-0.0045
0.7491	0.2509	0.80887	0.842	4.4799	0.9020	-0.0600
0.7627	0.2373	0.81095	0.866	4.7848	0.8807	-0.0147
0.7764	0.2236	0.81347	0.836	4.8156	0.8567	-0.0207
0.8034	0.1966	0.81852	0.801	5.0713	0.8014	-0.0004
0.8864	0.1136	0.83717	0.582	5.7798	0.5565	0.0255

TABLA X
VOLUMEN DE EXCESO A 25°C
BENCENO + n-TETRADECANO

x_1	x_2	D g/cm ³	V^E cm ³ /mol	V^E/x_1x_2 cm ³ /mol	$V^{E_{cal.}}$ cm ³ /mol	d cm ³ /mol
0.3570	0.6430	0.77431	0.804	3.5025	0.8028	0.0012
0.4042	0.5958	0.77712	0.885	3.6749	0.8874	-0.0024
0.4444	0.5556	0.77972	0.950	3.8476	0.9507	-0.0007
0.6079	0.3921	0.79321	1.099	4.6107	1.0920	0.0070
0.6328	0.3672	0.79585	1.093	4.7038	1.0923	0.0007
0.6650	0.3350	0.79949	1.084	4.8659	1.0823	0.0017
0.7019	0.2981	0.80405	1.066	5.0947	1.0552	0.0108
0.7020	0.2980	0.80424	1.035	4.9475	1.0551	-0.0201
0.8157	0.1843	0.82220	0.850	5.6541	0.8482	0.0018

TABLA XI
VOLUMEN DE EXCESO A 25°C
BENCENO + n-HEXADECANO

x_1	x_2	D g/cm ³	v^E cm ³ /mol	v^E/x_1x_2 cm ³ /mol	v^E_{cal} cm ³ /mol	d cm ³ /mol
0,1440	0,8560	0,77375	0,418	3,3911	0,3512	0,0668
0,2581	0,7419	0,77778	0,637	3,3266	0,6447	-0,0077
0,2583	0,7417	0,77785	0,619	3,2310	0,6452	-0,0262
0,3314	0,6686	0,78071	0,805	3,6331	0,8197	-0,0147
0,3684	0,6316	0,78238	0,878	3,7734	0,8998	-0,0218
0,4079	0,5921	0,78436	0,938	3,8938	0,9772	-0,0392
0,4595	0,5405	0,78704	1,054	4,2438	1,0630	-0,0090
0,4821	0,5179	0,78837	1,088	4,3576	1,0943	-0,0063
0,5245	0,4755	0,79119	1,116	4,4747	1,1410	-0,0250
0,6183	0,3817	0,79850	1,170	4,3575	1,1801	-0,0101
0,7495	0,2505	0,81324	1,034	5,5073	1,0505	-0,0165
0,8024	0,1976	0,82136	0,907	5,7204	0,9252	-0,0182
0,8190	0,1810	0,82473	0,784	5,2088	0,8762	-0,0922
0,8787	0,1213	0,83544	0,772	7,243	-6,6588	0,1132
0,8983	0,1017	0,84100	0,566	6,1955	0,5728	-0,0068

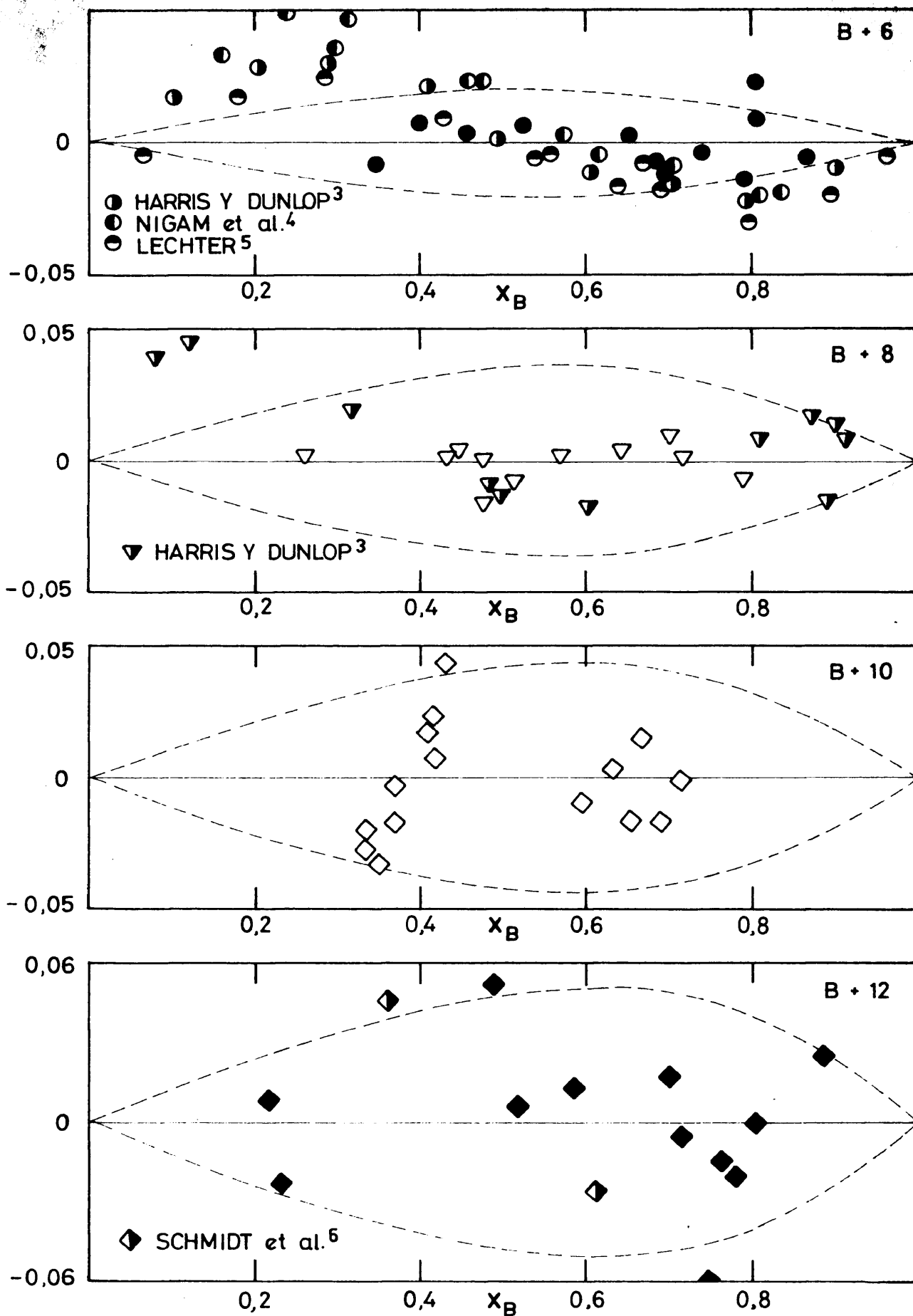


Figura 17.-DESVIACIONES DE LOS VALORES EXPERIMENTALES

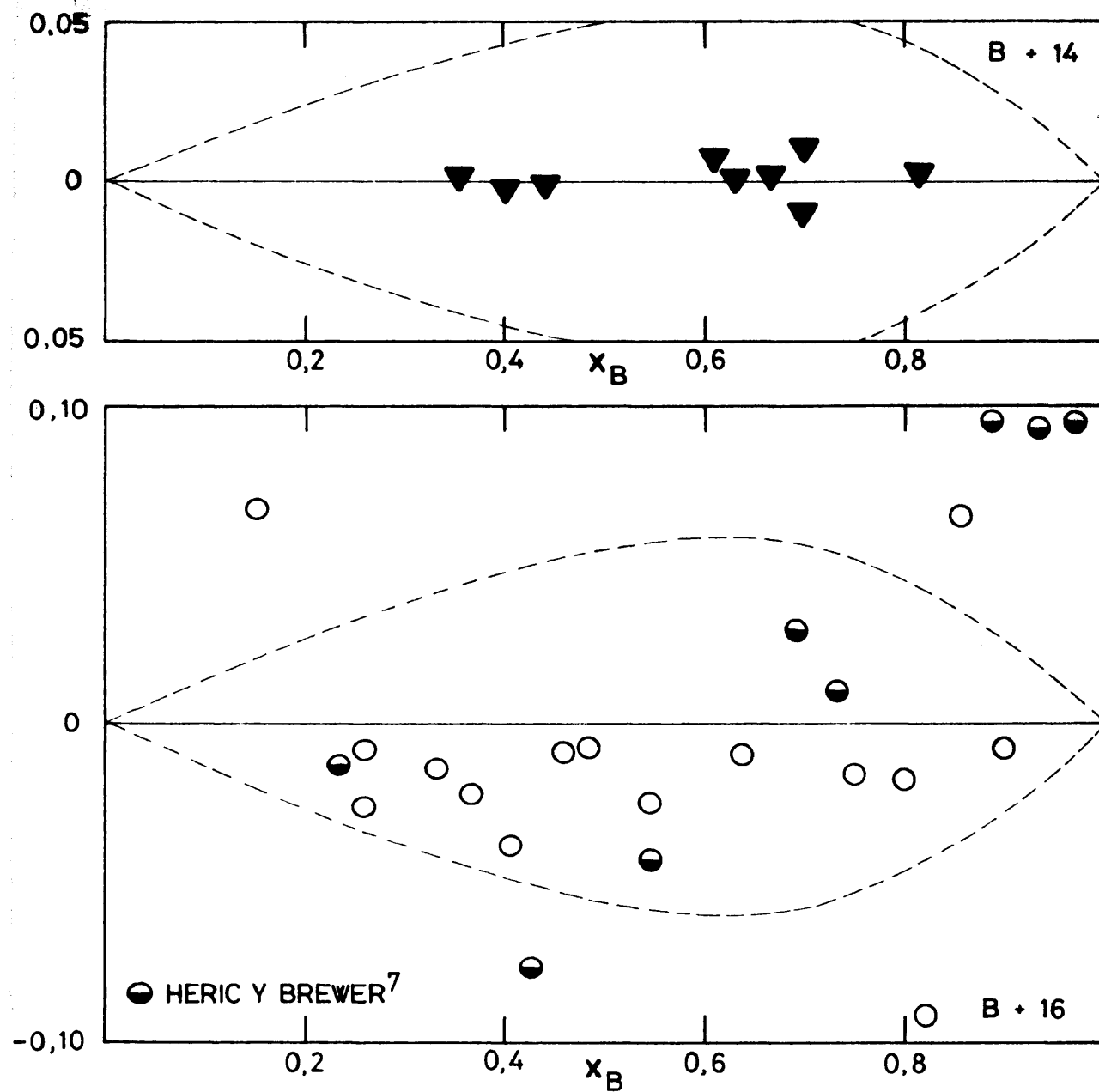


Figura 17.-(continuación)

2. Sistema medidos a 50°C

Se ha medido mediante la técnica dilatométrica el volumen de exceso de nueve sistemas binarios: los constituidos por el benceno con cada uno de los n-alcenos pares, líquidos a esta temperatura, o sea, desde el n-Hexano hasta el n-Docosano inclusive. Los resultados se recogen en las tablas XII a XX, que constan de seis columnas cuyo significado es el mismo que los del apartado anterior, salvo la columna de la densidad, que no aparece.

Como hicimos en dicho apartado, representaremos (Fig.18) la diferencia entre los valores experimentales y los calculados mediante ajustes a polinomios como se verá en el apartado 3.3.A. La curva de trazo señala el 1% de desviación.

Los resultados de las columnas tercera y cuarta están representados gráficamente en las figuras 24 y 25.

TABLA XII

Volumen de exceso a 50°C

Benceno+n-Hexano

x_1	x_2	v^E cm ³ /mol	$v^E/x_1 \cdot x_2$ cm ³ /mol	v^E cal. cm ³ /mol	d cm ³ /mol
0,198	0,802	0,230	1,4484	0,2298	0,0002
0,317	0,683	0,309	1,4272	0,3106	-0,0016
0,330	0,670	0,317	1,4337	0,3171	-0,0001
0,425	0,575	0,355	1,4527	0,3514	0,0036
0,470	0,530	0,362	1,4532	0,3595	0,0025
0,481	0,519	0,354	1,4180	0,3607	-0,0067
0,497	0,503	0,363	1,4521	0,3619	0,0011
0,526	0,474	0,365	1,4640	0,3624	0,0026
0,553	0,447	0,359	1,4523	0,3608	-0,0018
0,582	0,418	0,360	1,4798	0,3570	0,0030
0,596	0,404	0,354	1,4702	0,3543	-0,0003
0,689	0,311	0,319	1,4887	0,3223	-0,0033
0,816	0,184	0,236	1,5718	0,2351	0,0009

TABLA XIII

Volumen de exceso a 50°C

Benceno + n-Octano

x_1	x_2	v^E cm ³ /mol	$v^E/x_1 \cdot x_2$ cm ³ /mol	v^E cal. cm ³ /mol	d cm ³ /mol
0,151	0,849	0,310	2,4181	0,3096	0,0004
0,261	0,739	0,488	2,5310	0,4886	-0,0006
0,347	0,653	0,592	2,6126	0,5935	-0,0015
0,451	0,549	0,675	2,7262	0,6751	-0,0001
0,502	0,498	0,697	2,7880	0,6959	0,0011
0,526	0,474	0,702	2,8156	0,7010	0,0010
0,558	0,442	0,706	2,8625	0,7031	0,0029
0,583	0,417	0,701	2,8835	0,7009	0,0001
0,627	0,373	0,694	2,9674	0,6883	0,0057
0,638	0,362	0,678	2,9356	0,68341	-0,0054
0,680	0,320	0,649	2,9825	0,6579	-0,0089
0,716	0,284	0,632	3,1080	0,6269	0,0051
0,835	0,165	0,457	3,3170	0,4568	0,0002

TABLA XIV

Volumen de exceso a 50°C

Benceno+n-Decano

x_1	x_2	v^E cm ³ /mol	$v^E/x_1 \cdot x_2$ cm ³ /mol	v^E cal cm ³ /mol	d cm ³ /mol
0,166	0,834	0,372	2,6870	0,3727	-0,0007
0,285	0,715	0,588	2,8855	0,5859	0,0021
0,420	0,580	0,757	3,1076	0,7550	0,0020
0,484	0,516	0,798	3,1953	0,8039	-0,0059
0,513	0,487	0,822	3,2902	0,8187	0,0033
0,529	0,471	0,822	3,2991	0,8247	-0,0027
0,584	0,416	0,833	3,4288	0,8336	-0,0006
0,593	0,407	0,833	3,4514	0,8332	-0,0002
0,651	0,349	0,817	3,5960	0,8168	0,0002
0,652	0,348	0,818	3,6052	0,8163	0,0017
0,738	0,262	0,744	3,8478	0,7426	0,0014
0,849	0,151	0,540	4,2122	0,5406	-0,006

TABLA XV

Volumen de exceso a 50°C

Benceno + n-Dodecano

x_1	x_2	v^E cm ³ /mol	$v^E/x_1 \cdot x_2$ cm ³ /mol	v^E cal. cm ³ /mol	d cm ³ /mol
0,288	0,712	0,619	3,0187	0,6189	0,0001
0,448	0,552	0,843	3,4089	0,8434	-0,0004
0,549	0,441	0,917	3,7036	0,9175	-0,0005
0,590	0,410	0,929	3,8404	0,9286	0,0004
0,619	0,381	0,928	3,9349	0,9290	-0,0010
0,633	0,367	0,930	4,0033	0,9268	0,0032
0,670	0,330	0,909	4,1113	0,9133	-0,0043
0,683	0,317	0,914	4,2215	0,9058	0,0082
0,709	0,291	0,880	4,2652	0,8859	-0,0059
0,740	0,260	0,851	4,4231	0,8535	-0,0025
0,742	0,258	0,859	4,4871	0,8511	0,0079
0,765	0,235	0,810	4,5056	0,8198	-0,0098
0,812	0,188	0,741	4,8541	0,7358	0,0052
0,896	0,104	0,502	5,3872	0,5025	-0,0005

TABLA XVI

Volumen de exceso a 50°C

Benceno+n-Tetradecano

x_1	x_2	v^E cm ³ /mol	$v^E/x_1 \cdot x_2$ cm ³ /mol	v^E cal cm ³ /mol	d cm ³ /mol
0,307	0,693	0,674	3,1680	0,6739	0,0001
0,470	0,530	0,905	3,6331	0,9062	-0,0012
0,559	0,441	0,976	3,9591	0,9754	0,0006
0,571	0,429	0,980	4,007	0,9808	-0,0008
0,603	0,397	0,995	4,1564	0,9905	0,0045
0,639	0,361	0,988	4,2830	0,9920	-0,0040
0,655	0,345	0,994	4,3987	0,9892	0,0048
0,689	0,311	0,970	4,5268	0,9755	-0,0055
0,717	0,293	0,963	4,7459	0,9556	0,0074
0,727	0,273	0,938	4,7261	0,9464	-0,0084
0,792	0,208	0,859	5,2144	0,8561	0,0029
0,884	0,116	0,611	5,9584	0,6113	-0,0003

TABLA XVII

Volumen de exceso a 50°C

Benceno + n-Hexadecano

x_1	x_2	V^E cm ³ /mol	$V^E/x_1 \cdot x_2$ cm ³ /mol	V^E cal cm ³ /mol	d cm ³ /mol
0,190	0,810	0,457	2,9695	0,45901	-0,0020
0,309	0,691	0,703	3,2924	0,6949	0,0081
0,324	0,676	0,721	3,2919	0,7215	-0,0005
0,416	0,584	0,867	3,5687	0,8663	0,0007
0,458	0,542	0,914	3,6820	0,9209	-0,0069
0,489	0,511	0,956	3,8259	0,9559	0,0001
0,513	0,487	0,974	3,8986	0,9794	-0,0054
0,581	0,419	1,026	4,2146	1,0270	-0,0010
0,585	0,415	1,028	4,2344	1,0288	-0,0008
0,589	0,411	1,032	4,2631	1,0304	0,0016
0,650	0,350	1,041	4,5758	1,0395	0,0015
0,657	0,343	1,044	4,6328	1,0384	0,0056
0,679	0,321	1,028	4,7165	1,0315	-0,0035
0,698	0,302	1,022	4,8483	1,0213	0,0007
0,705	0,295	1,023	4,9189	1,0165	0,0065
0,734	0,266	0,993	5,0859	0,9899	0,0031
0,742	0,258	0,992	5,1819	0,9806	0,0114
0,749	0,251	0,948	5,0426	0,9717	-0,0237
0,762	0,238	0,958	5,2824	0,9533	0,0047

TABLA XVIII

Volumen de exceso a 50°C

Benceno + n-Octadecano

x_1	x_2	v^E cm ³ /mol	$v^E/x_1 \cdot x_2$ cm ³ /mol	$v^E/\text{cal.}$ cm ³ /mol	d cm ³ /mol
0,219	0,781	0,504	2,9467	0,5039	0,0001
0,361	0,639	0,775	3,3596	0,7759	-0,0009
0,506	0,494	0,979	3,9166	0,9761	0,0029
0,569	0,431	1,027	4,1878	1,0281	-0,0011
0,617	0,383	1,048	4,4348	1,0495	-0,0015
0,686	0,314	1,045	4,8513	1,0461	-0,0011
0,732	0,268	1,018	5,1892	1,0163	0,0017
0,768	0,232	0,975	5,4721	0,9739	0,0011
0,795	0,205	0,928	5,6941	0,9291	-0,0011
0,817	0,183	0,883	5,9059	0,8830	-0,0000
0,834	0,166	0,841	6,0747	0,8410	0,0000

TABLA XIX

Volumen de exceso a 50°C

Benceno + n-Eicosano

x_1	x_2	v^E cm ³ /mol	$v^E/x_1 \cdot x_2$ cm ³ /mol	v^E cal cm ³ /mol	d cm ³ /mol
0,205	0,795	0,461	2,8287	0,4611	-0,0001
0,341	0,659	0,736	3,2752	0,7354	0,0006
0,437	0,563	0,894	3,6337	0,8943	-0,0003
0,509	0,491	0,988	3,9533	0,9890	-0,0010
0,564	0,436	1,044	4,2456	1,0432	0,0008
0,646	0,354	1,085	4,7445	1,0852	-0,0002
0,702	0,298	1,078	5,1531	1,0777	0,0003
0,724	0,276	1,065	5,3297	1,0645	0,0005
0,743	0,257	1,047	5,4831	1,0476	-0,0006

TABLA XX

Volumen de exceso a 50°C

Benceno + n-Docosano

x_1	x_2	v^E cm ³ /mol	$v^E/x_1 \cdot x_2$ cm ³ /mol	v^E_{cal} cm ³ /mol	d cm ³ /mol
0,252	0,748	0,635	3,3688	0,6347	0,0003
0,470	0,530	0,987	3,9623	0,9891	-0,0021
0,550	0,450	1,063	4,2949	1,0646	-0,0016
0,563	0,437	1,075	4,3694	1,0739	0,0011
0,609	0,391	1,103	4,6321	1,0995	0,0035
0,654	0,346	1,111	4,9098	1,111	0,0000
0,691	0,309	1,108	5,1892	1,1078	0,0002
0,720	0,280	1,099	5,4514	1,0954	0,0036
0,745	0,255	1,073	5,6481	1,0763	-0,0033
0,783	0,217	1,023	6,0208	1,0290	-0,0060
0,794	0,206	1,019	6,2300	1,0106	0,0084
0,811	0,189	0,970	6,3293	0,9773	-0,0073
0,833	0,167	0,920	6,6134	0,9247	-0,0047
0,837	0,163	0,922	6,7580	0,9139	0,0081

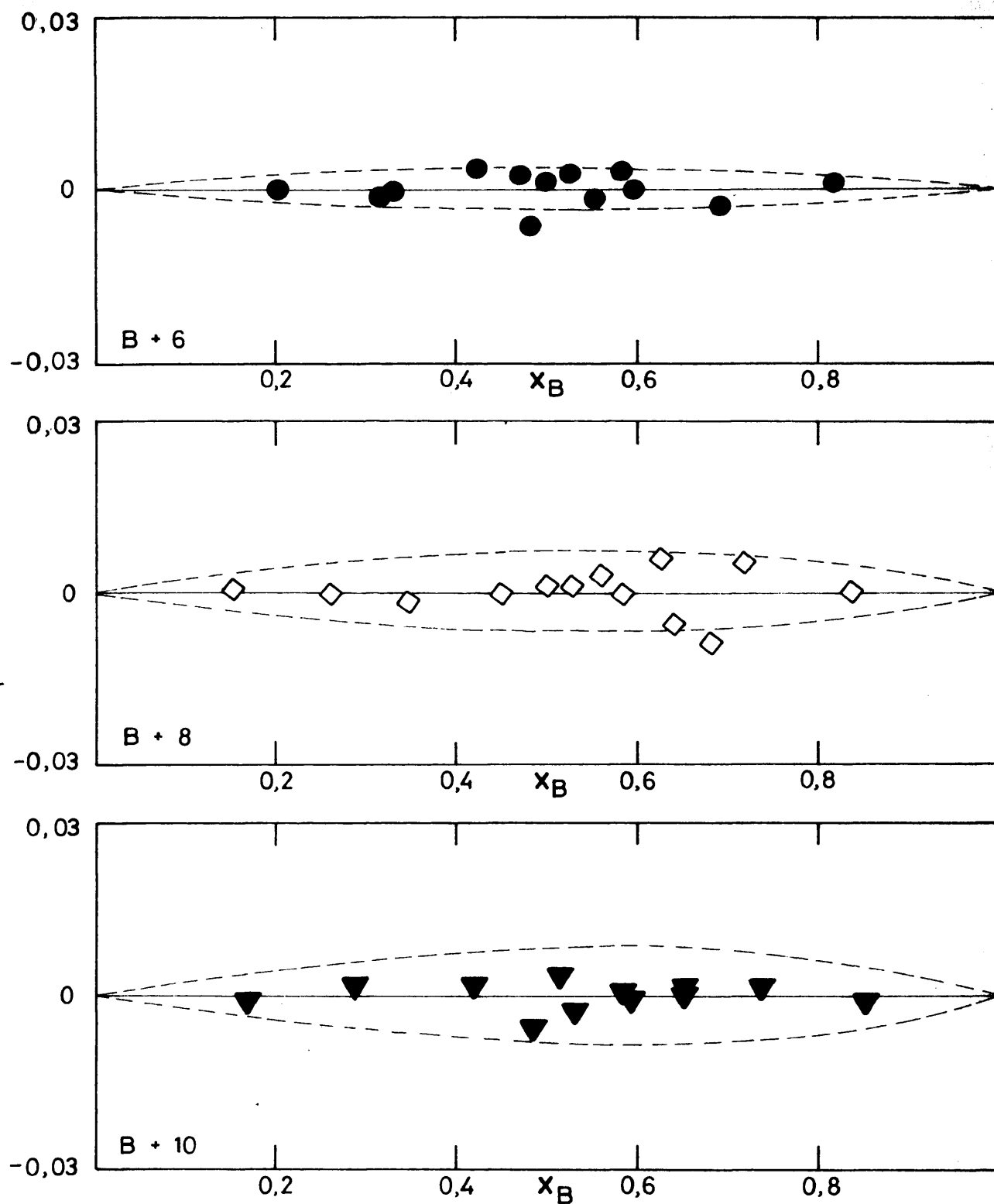


Figura 18.- DESVIACIONES DE LOS VALORES EXPERIMENTALES

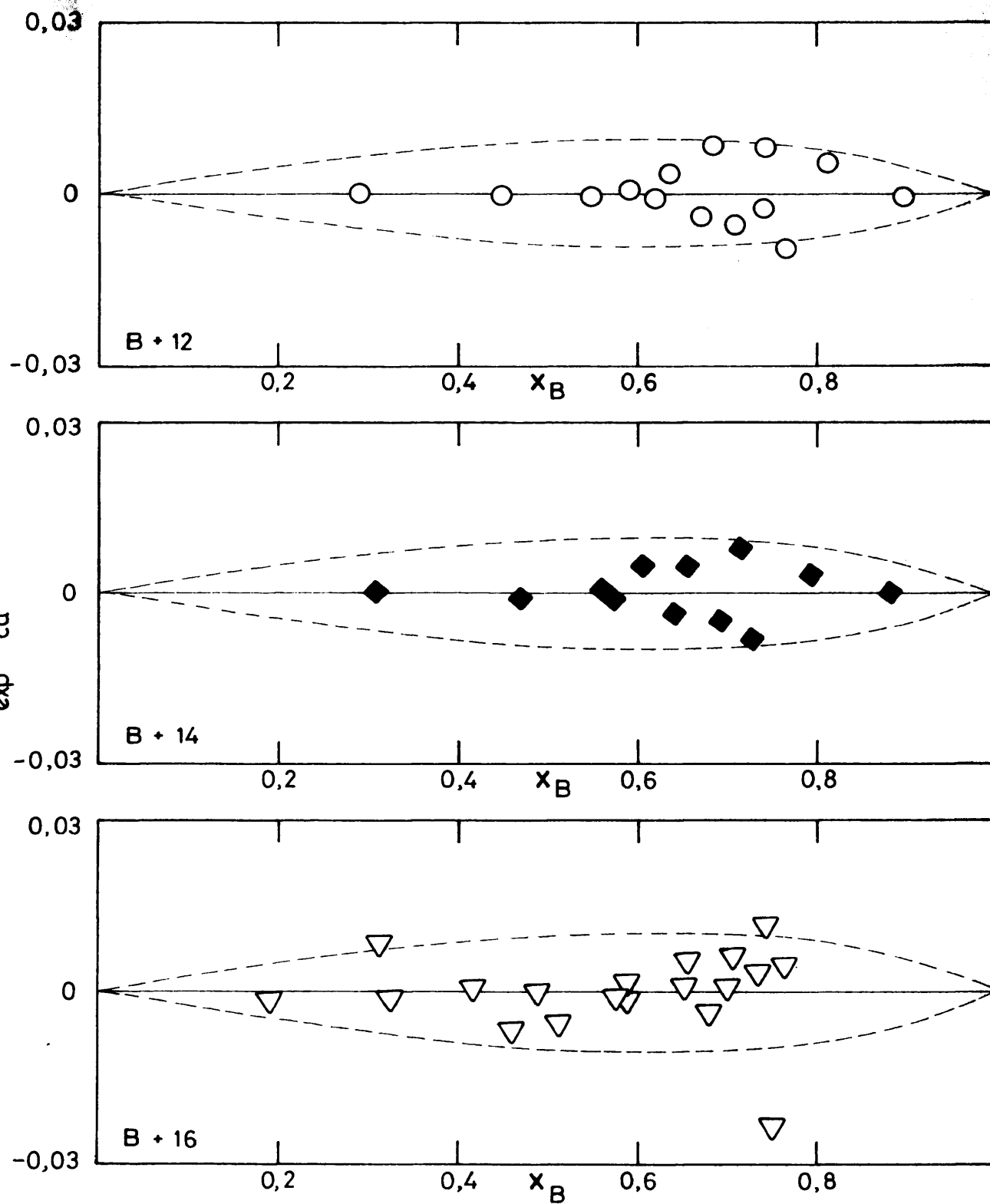


Figura 18.-(continuación)

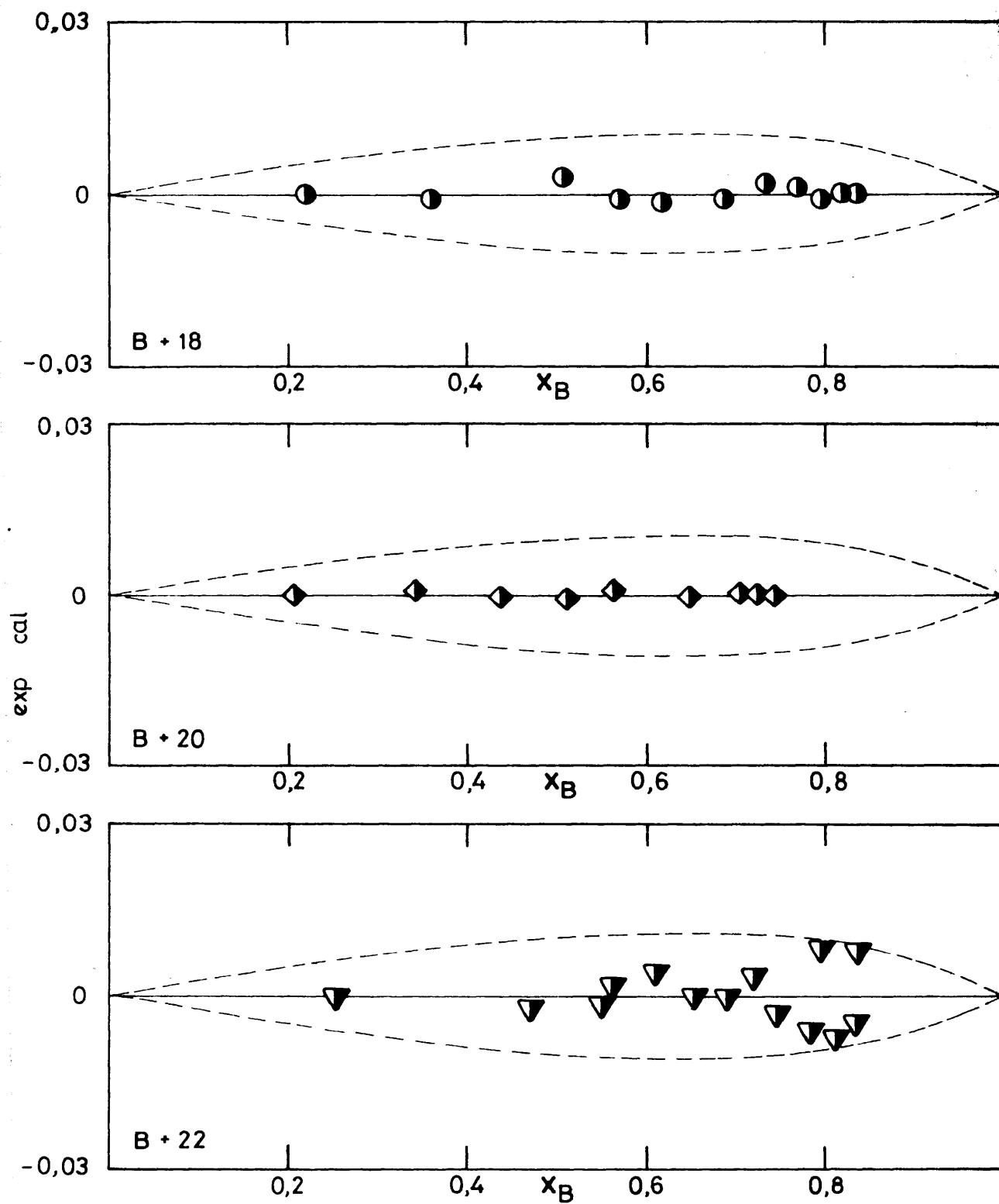


Figura 18.— (continuación)

B) Compresibilidad

Para el sistema benceno+n-hexadecano se ha medido, a 25 y 50°C, la variación del volumen molar con la presión, en todo el intervalo de las fracciones molares.

Los valores experimentales obtenidos se recogen en las tablas XXI y XXII en que, para cada temperatura de las que han sido medidas, se representa frente a la fracción molar del benceno (primera columna) el valor de la compresibilidad isotérmica (segunda columna) y la variación del volumen molar con la presión (tercera columna).

Los resultados de la segunda columna se han representado en la figura 19.

Los resultados de la tercera columna se representan en la figura 20. Estos valores se han ajustado a ecuaciones polinómicas del tipo

$$\left(\frac{dv}{dp}\right)_T = A_0 + \sum_n A_n x_B^n$$

por el método de los mínimos cuadrados. Aquí A_0 representa el valor de $(dv/dp)_T$ para el hexadecano puro ($x_B=0$). Los valores de los coeficientes para los ajustes a 25 y 50°C, así como las características de dichos ajustes, pueden verse en la tabla XXIII. La representación gráfica de las curvas obtenidas se da en la figura 20.

Con los valores obtenidos se ha calculado la variación del volumen de exceso con la presión, magnitud que se recoge en la columna cuarta (tablas XXI y XXII); en la quinta se da el valor de dicha magnitud dividida por el producto de las fracciones molares. Mediante ajustes, según se verá en 3.3.A., se recalculan los valores de la cuarta columna (sexta columna) y en la última se dan las diferencias entre los valores experimentales y los calculados con el ajus-

te. Estas diferencias se representan graficamente en la figura 21.

TARLA XXI

Compresibilidad isotermica a 25°C

Penceno + n-Hexadecano

x_B	$T \cdot 10^5$ atm ⁻¹	$(dv/dp) \cdot 10^2$ cm ³ . mol ⁻¹ . atm ⁻¹	$(dv^E/dp) \cdot 10^4$ cm ³ . mol ⁻¹ . atm ⁻¹	$\{(dv^E/dp)/x_1 \cdot x_2\} \cdot 10^4$ cm ³ . mol ⁻¹ . atm ⁻¹	$(dv^E/dp) \cdot 10^4$ cal cm ³ . mol ⁻¹ . atm ⁻¹	d_i cm ³ . mol ⁻¹ . atm ⁻¹
1.0000	9,7361	-9,8705	0.0000	-	-	-
0.7484	9,5410	-1,3542	-5,3440	-28.3806	-5.3368	-0.0072
0.6615	9,5495	-1,5265	-6,2977	-28.1251	-6.3221	0.0244
0.6298	9,5894	-1,5972	-6,5617	-28.1123	-6.5840	0.0223
0.6008	9,2668	-1,5965	-6,8069	-28.3811	-6.7615	-0.0454
0.5684	9,2852	-1,6609	-6,9208	-28.2111	-6.9132	-0.0076
0.5148	9,2973	-1,7647	-1,7647	-28.0658	-7.0382	0.0279
0.4774	9,1503	-1,8068	-7,0529	-28.2694	-7.0325	-0.0204
0.3858	9,0602	-1,9574	-6,6953	-28.2552	-6.6951	-0.0002
0.3573	8,9566	-1,9869	-6,4975	-28.2947	-6.4952	-0.0018
0.3099	8,9216	-2,0647	-6,0477	-28.2785	-6.0637	0.0160
0.2556	9,1251	-2,2122	-5,4209	-28.4908	5.4129	-0.0080
0.0000	8,6526	-2,5448	+0.0000	-	-	-

TABLA XXII

Compresibilidad isotermica a 50°C

Benceno + n-Hexadecano

x_B	$\kappa_T \cdot 10^5$ atm ⁻¹	$(dv/dp) \cdot 10^2$ cm ³ ·mol ⁻¹ ·atm ⁻¹	$(dv^E/dp) \cdot 10^4$ cm ³ ·mol ⁻¹ ·atm ⁻¹	$\{(dv^E/dp)/x_1 \cdot x_2\} \cdot 10^4$ cm ³ ·mol ⁻¹ ·atm ⁻¹	$(dv^E/dp) \cdot 10^4$ cal cm ³ ·mol ⁻¹ ·atm ⁻¹	d_i cm ³ ·mol ⁻¹ ·atm ⁻¹
1.0000	11.9592	-1.1033	0.0000	-	-	-
0.7484	11.4622	-1.6695	-6.7283	-35.7323	- 6.7278	- 0.0005
0.6615	11.4868	-1.8822	-1.8822	-35.7538	- 8.0049	- 0.0010
0.6288	11.4128	-1.9479	-8.3413	-35.7366	- 8.3449	0.0036
0.6008	10.9960	-1.9409	-8.5728	-35.7439	- 8.5749	0.0021
0.5684	11.0443	-2.0238	-8.7747	-35.7682	- 8.7708	- 0.0039
0.5148	10.8463	-2.1080	-8.9300	-35.7513	- 8.9297	- 0.0003
0.4774	10.8832	-2.1999	-8.9194	-35.7506	- 8.9187	- 0.0007
0.3858	10.8023	-2.3885	-8.4710	-35.7489	- 8.4699	- 0.0011
0.3573	10.5941	-2.4050	-8.2081	-35.7438	- 8.2084	0.0003
0.3099	10.4477	-2.4740	-7.6423	-35.7347	- 7.6454	0.0031
0.2556	10.3265	-2.5613	-6.8057	-35.7689	- 6.8041	- 0.0016
0.0000	10.0898	-3.0340	0.0000	-	-	-

TABLA XXIII

Coefficientes de ajuste de compresibilidad

$t=25^{\circ}\text{C}$

$A_0(\text{cc.mol}^{-1}.\text{atm}^{-1})$	$-3,00867 \times 10^{-2}$
$A_1(\text{cc.mol}^{-1}.\text{atm}^{-1})$	$1,52758 \times 10^{-2}$
$A_2(\text{cc.mol}^{-1}.\text{atm}^{-1})$	$3,57578 \times 10^{-3}$
Coeficiente de correlacion = 0,99844	
Desviación típica = 0,00025	

$t=50^{\circ}\text{C}$

$A_0(\text{cc.mol}^{-1}.\text{atm}^{-1})$	$-2,54276 \times 10^{-2}$
$A_1(\text{cc.mol}^{-1}.\text{atm}^{-1})$	$1,37977 \times 10^{-2}$
$A_2(\text{cc.mol}^{-1}.\text{atm}^{-1})$	$2,82655 \times 10^{-3}$
Coeficiente de correlación = 0,99866	
Desviación típica = 0,00021	

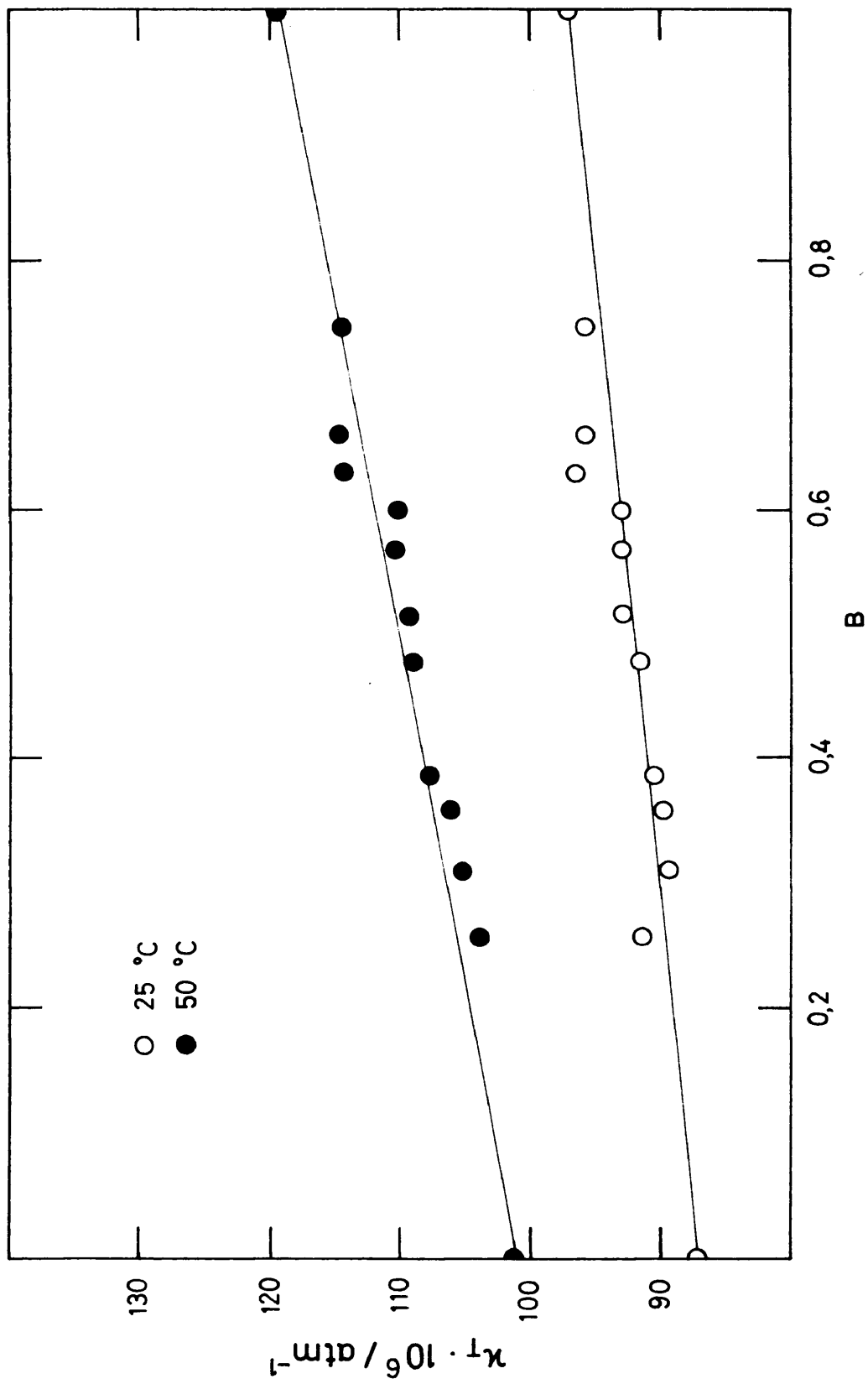


Figura 19

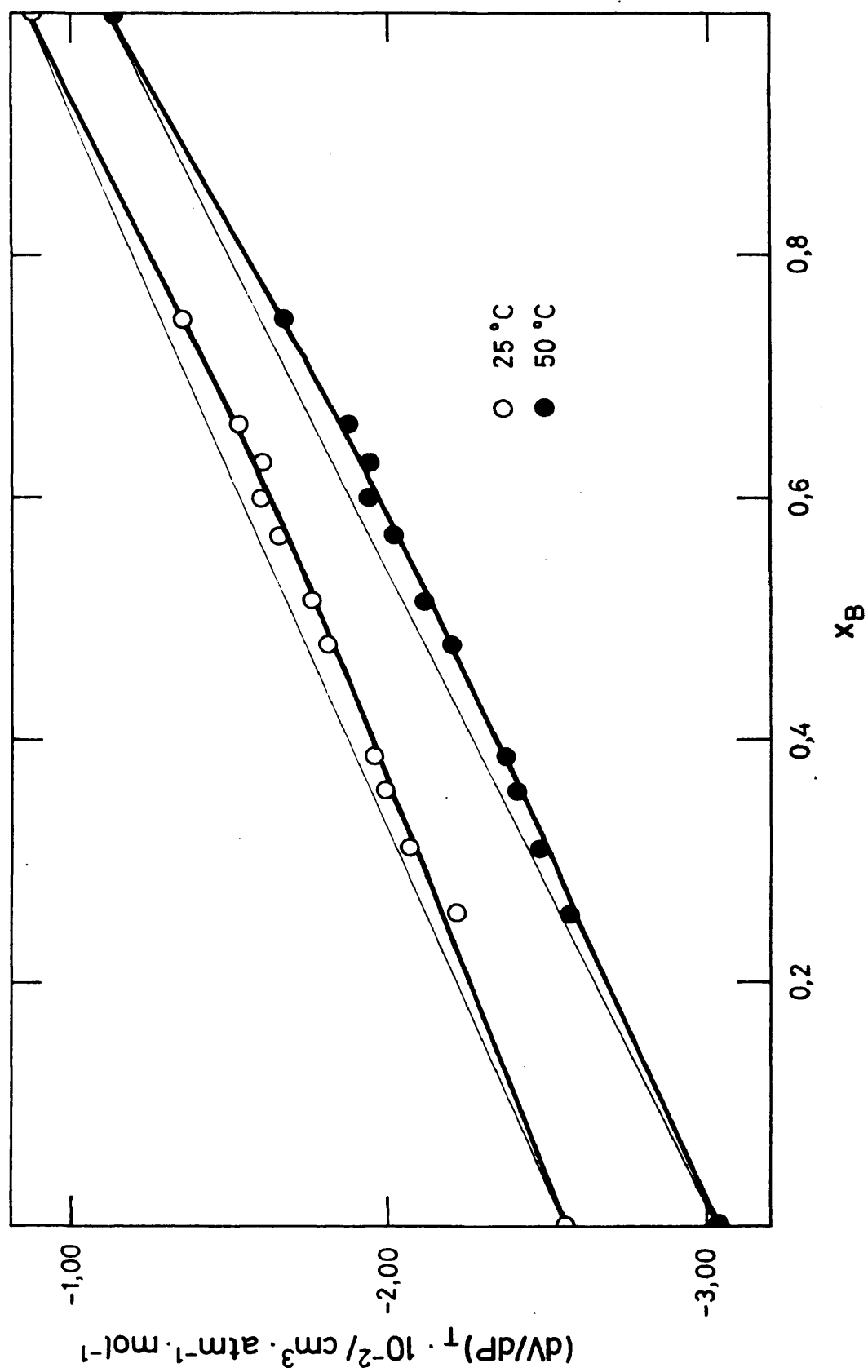


Figura 20

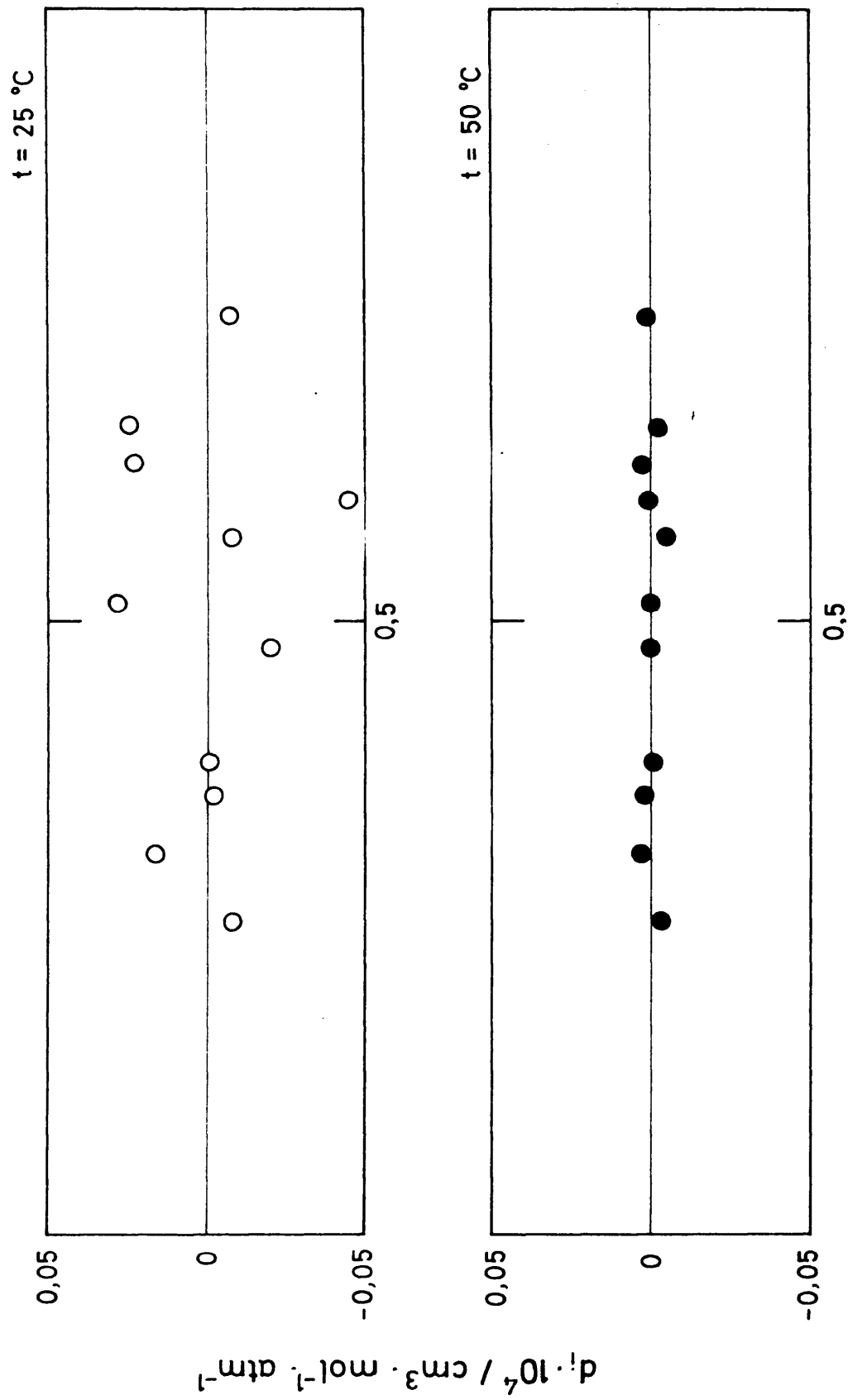


Figura 21

3.3. AJUSTES Y REPRESENTACIONES GRAFICAS

A) Ajustes

El problema al que hay que enfrentarse una vez obtenidos los puntos experimentales es el de representarlos mediante funciones analíticas. Consiste, por tanto, el problema en encontrar una función analítica apropiada para representar el volumen de exceso v^E para toda la gama de composiciones. A veces la forma de la función que ha de usarse, queda sugerida por consideraciones de tipo teórico; sin embargo, en nuestro caso esto no ocurre. No obstante, la función que hemos de elegir, ha de cumplir ciertas restricciones. Miller⁸ ha resumido algunas de las propiedades de dicha función:

- a) La función ha de ser continua.
- b) Ha de poseer derivada única en cada punto.
- c) Tener los menos puntos de inflexión posibles.
- d) Ha de ser unívoca, es decir, ha de darnos un solo valor para cada fracción molar.
- e) Ha de ser homogénea de grado cero en las fracciones molares.
- f) Ha de cumplir las siguientes condiciones de contorno:

1) $v^E = 0$ para $x=0$ y $x=1$

2) $v^E/x(x-1)$ ha de ser finita para $x=0$ y $x=1$.

Según Brandreth⁹, tres cosas han de ser tenidas en cuenta antes de proceder con la parte mecánica del problema: el criterio de aproximación, la forma de la función

y el peso estadístico de los puntos.

1. Criterio de aproximación

El único criterio de aproximación que hemos usado es el de los mínimos cuadrados. Este criterio, que tiene una sólida base en la teoría de probabilidades¹⁰, establece, que dado un conjunto de n puntos, determinados con igual precisión, el valor mejor o más probable, es aquél para el cual la suma de los cuadrados de los errores es mínima. Extendiendo dicho criterio al ajuste de curvas, podremos decir que la me jor curva representativa es aquella para la cual la suma de los cuadrados de las desviaciones de los puntos respecto a ella es un mínimo. Este criterio es aplicable a distribuciones de errores Gaussianos, quedando claro que es solo una medida del acercamiento de la curva a los puntos.

2. Forma de la función

Lo principal en el problema del ajuste es escoger una función que se comporte de igual forma que el conjunto de puntos. Pocas son las directrices que facilitan la elección. Un teorema de Weierstrass hace posible el uso de los polinomios:

"Una función arbitraria continua, se puede aproxi mar mediante un polinomio dentro de cualquier grado de apro ximación prescrito". Sin embargo, este teorema deja todavía sin decidir el grado del polinomio y si se escoge un polinomio de grado demasiado alto, aumenta la probabilidad de introducir puntos de inflexión, de todo punto indeseables.

Rice¹¹ ha puesto de relieve que las funciones ra cionales

$$f(A,X) = \frac{\sum_{i=0}^m a_i x_i^i}{\sum_{i=0}^n b_i x_i^i}$$

tienen un grado de flexibilidad mucho mayor, debido a que una función racional de grado relativamente bajo puede adoptar una forma que no se puede aproximar de manera efectiva mediante polinomios en grado medio o bajo. Sin embargo, este tipo de funciones es más difícil de evaluar que un polinomio y no ofrece grandes ventajas en nuestro caso.

El tipo de función usada con más frecuencia¹² es:

$$v^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^n A_i (x_1 - x_2)^i \quad (3.1)$$

o bien

$$\frac{v^E}{x_1 x_2} = \sum_{i=0}^n A_i (x_1 - x_2)^i \quad (3.2)$$

La primera forma (3.1) de esta función, aunque tiene la ventaja de ser muy intuitiva, presenta el inconveniente de no dar igual peso estadístico a todos los puntos, como oportunamente puntualizaremos en el siguiente apartado. La segunda forma de esta función (3.2), que ha sido ampliamente utilizada, evita los inconvenientes de la (3.1) en el ajuste.

A pesar de ello no parece que con esta función puedan ajustarse en todos los casos magnitudes de exceso. Ruel¹³ no pudo ajustar a esta función los valores de v^E de sistemas que contenían alcoholes y n-alcanos; asimismo Schnaible, Van Ness y Smith¹⁴ tuvieron dificultades al representar, con esta función los valores de H^E de los sistemas formados por benceno + n-alcoholes. Sin embargo, Mrazek y Van Ness¹⁵ mostraron que la función inversa:

$$x_1 x_2 / H^E = \sum_{i=0}^n B_i (x_1 - x_2)^i \quad (3.3)$$

era mucho más lineal subsanándose todas las dificultades anteriores.

3. Peso estadístico de los puntos

Se ha partido de la base de que todos los puntos poseen el mismo peso. Pero conviene señalar que se puede introducir un peso desigual para los distintos puntos, sin darnos cuenta. El escoger la función, junto con el criterio de los mínimos cuadrados, prescribe un cierto peso de los puntos que no tiene por que ser igual, como sería de desear.

Esto ocurre en nuestro caso en que los datos tienen un aspecto parabólico como se aprecia en las figuras 22 y 24. Lógicamente la ecuación que deberíamos escoger para el ajuste sería la dada según la forma (3.1).

Como ejemplo que nos aclare el inconveniente de esta forma de ajustar la función directa, supongamos que es de primer grado

$$v^E = x(1-x)A, \text{ donde } A \text{ es una constante}$$

El criterio de los mínimos cuadrados determina aquí:

$$S = \sum_{i=1}^n (v_i^E - x_i(1-x_i)A)^2$$

para n puntos y que

$$\frac{\partial S}{\partial A} = 0 = 2 \sum_{i=1}^n (v_i^E - x_i(1-x_i)A) \{-x_i(1-x_i)\}$$

con el resultado de que

$$A = \frac{\sum_{i=1}^n x_i(1-x_i)v_i^E}{\sum_{i=1}^n x_i(1-x_i)^2}$$

No cabe duda de que la contribución de los puntos situados a ambos extremos del intervalo de x , es menor, com-

parada con la de los valores que se encuentran dentro del intervalo, en la determinación del valor de la constante A. Los puntos no poseen el mismo peso.

En este caso el remedio es ajustar, no los valores de v^E sino los de $v^E/x(1-x)$.

Siguiendo el procedimiento anterior resulta que

$$A = \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n v_i^E / x_i (1-x_i) \right)$$

donde cada uno de los puntos contribuye de igual forma a la determinación de A.

Todo lo dicho hasta ahora para el ajuste de volúmenes de exceso puede también decirse para el ajuste de otras magnitudes de exceso, en particular la que aquí consideramos, $(dv^E/dp)_T$.

Los valores obtenidos en el presente trabajo se han ajustado a ecuaciones del tipo de la (3.2) y (3.3) dándose en las tablas XXIV y XXV los coeficientes de dichas ecuaciones para los ajustes de volúmenes de exceso a 25°C y 50°C respectivamente. Asimismo, en la tabla XXVI se dan los coeficientes de dichas ecuaciones para el ajuste de la magnitud $(dv^E/dp)_T$.

TABLA XXIV

Coefficientes de las ecuaciones (3.2) y (3.3)
a 25°C, para el volumen de exceso.

Benceno (1) + n-Hexano (2)		
Coeficientes	Serie Directa	Serie Inversa
A_0	1.5798	0.6324
A_1	0.3585	-0.1459
A_2	0.0843	0.0120
σ	0.0102	0.0102

Benceno (1) + n-Octano (2)		
Coeficientes	Serie Directa	Serie Inversa
A_0	2.9009	0.3451
A_1	0.8569	-0.1098
A_2	-0.4360	0.0820
A_3	0.0000	0.0000
σ	0.0067	0.0060

Benceno (1) + n-Decano (2)		
Coeficientes	Serie Directa	Serie Inversa
A_0	3.4192	0.2793
A_1	1.2307	-0.0732
A_2	0.0000	0.2671
A_3	0.0000	-0.4970
A_4	0.0000	-0.1520
σ		0.0160

TABLA XXIV.(continuación)

Benceno (1) + n-Dodecano (2)		
Coefficientes	Serie Directa	Serie Inversa
A_0	3.7618	0.2661
A_1	1.7166	-0.1143
A_2	0.7334	0.0000
σ	0.0272	0.0265

Benceno (1) + n-Tetradecano (2)		
Coefficientes	Serie Directa	Serie Inversa
A_0	4.0889	0.2444
A_1	2.1908	-0.1310
A_2	0.4260	0.0485
A_3	0.0000	-0.0151
σ	0.0080	0.0080

Benceno (1) + n-Hexadecano (2)		
Coefficientes	Serie Directa	Serie Inversa
A_0	4.4639	0.2340
A_1	2.2675	-0.1278
A_2	0.0000	0.0026
A_3	0.0000	0.0512
σ	0.0428	0.0454

TABLA XXV

Coefficientes de las ecuaciones (3,2) y (3,3)
a 50°C, para el volumen de exceso.

Benceno (1) + n-Hexano (2)		
Coefficientes	Serie Directa	Serie Inversa
A_0	1.4484	0.6904
A_1	0.0819	-0.0395
A_2	0.1473	-0.0649
A_3	0.0357	-0.0065
σ	0.0028	0.0027

Benceno (1) + n-Octano (2)		
Coefficientes	Serie Directa	Serie Inversa
A_0	2.7812	0.3594
A_1	0.5734	-0.0744
A_2	0.2056	-0.0067
A_3	0.1934	-0.0167
σ	0.0037	0.0037

Benceno (1) + n-Decano (2)		
Coefficientes	Serie Directa	Serie Inversa
A_0	3.2506	0.3074
A_1	1.0024	-0.0944
A_2	0.3944	-0.0036
A_3	0.2186	-0.0086
σ	0.0024	0.0026

TABLE XXV. (Continuación)

Benceno (1) + n-Dodecano (2)		
Coeficientes	Serie directa	Serie Inversa
A_0	3.5624	0.2811
A_1	1.3861	-0.1144
A_2	0.5499	0.0033
A_3	0.7668	-0.0145
σ	0.0050	0.0048

Benceno (1) + n-tetradecano (2)		
Coeficientes	Serie directa	Serie Inversa
A_0	3.7430	0.2675
A_1	1.6863	-0.1250
A_2	0.8522	-0.0027
A_3	0.9230	-0.0050
σ	0.0045	0.0044

Benceno (1) + n-Hexadecano (2)		
Coeficientes	Serie directa	Serie Inversa
A_0	3.8682	0.2584
A_1	1.9749	-0.1303
A_2	1.1014	-0.0046
A_3	0.3564	-0.0071
σ	0.0071	0.0073

TABLA XXV.(Continuación)

Benceno (1) + n-Octadecano (2)		
Coeficientes	Serie Directa	Serie Inversa
A_0	3.8740	0.2578
A_1	2.0709	-0.1407
A_2	1.2287	0.0051
A_3	0.8773	-0.0054
σ	0.0019	0.0015

Benceno (1) + n-Eicosano (2)		
Coeficientes	Serie Directa	Serie Inversa
A_0	3.9140	0.2552
A_1	2.3756	-0.1539
A_2	1.3809	0.0132
A_3	0.7973	-0.0136
σ	0.0006	0.0014

Benceno (1) + n-Dodecano (2)		
Coeficientes	Serie Directa	Serie Inversa
A_0	4.0834	0.2453
A_1	1.9818	-0.1264
A_2	1.8190	-0.0363
A_3	1.4806	0.0179
σ	0.0046	0.0044

TABLA XXVI

Coeficientes de las ecuaciones (3.2) y (3.3) para la compresibilidad.

$t=25^{\circ}\text{C}$

Benceno (1) + n-Hexadecano (2)		
Coeficientes	Serie Directa $\times 10^4$	Serie Inversa $\times 10^6$
A_0	-28.1802	-3.59
A_1	0.1233	-0.016
A_2	-0.8876	0.111
A_3	-0.0350	0.006
σ	0.0209	0.0208

$t=50^{\circ}\text{C}$

Coeficientes	Serie Directa $\times 10^4$	Serie Inversa $\times 10^6$
A_0	-35.7491	-2.797
A_1	-0.0313	0.002
A_2	0.0131	-0.001
A_3	0.2576	-0.020
σ	0.0021	0.0021

B) Representaciones gráficas

Tanto si utilizamos la ecuación (3.2) como la (3.3), se obtienen parábolas si se representan v^E o $(dv^E/dp)_T$ frente a x_1 , como puede verse en las figuras 22, 24 y 27. Actualmente se prefiere representar, o bien v^E/x_1x_2 frente a x_1 o (x_1-x_2) , o bien x_1x_2/v^E frente a x_1 o (x_1-x_2) . Lo mismo puede decirse de $(dv^E/dp)_T$. En las figuras 23 y 25 está representado v^E/x_1x_2 frente a x_1 (fracción molar del benceno) a 25 y 50°C y en la figura 28 se representa gráficamente, también frente a x_1 , el valor de la magnitud $(dv^E/dp)_T/x_1x_2$.

En las figuras 22 y 24 puede observarse como, a medida que aumenta el número de carbonos del n-alcano, el máximo de la parábola aumenta. Esta relación puede verse gráficamente en la figura 26.

En los sistemas estudiados en el presente trabajo se puede emplear, indistintamente, un tipo de ajuste u otro, pues ambos dan, una vez elegido el grado del polinomio, desviaciones standard del mismo orden, si bien en todos nuestros cálculos teóricos se hace uso únicamente de los coeficientes de la serie directa.

A manera ilustrativa se dan, para uno de los sistemas medidos, las tablas (págs. 117 a 120) que se obtienen directamente de la computadora del C.C.U.M., IBM 7090, de un programa en lenguaje FORTRAN IV, que nos ajusta los resultados hasta un polinomio de grado 5.

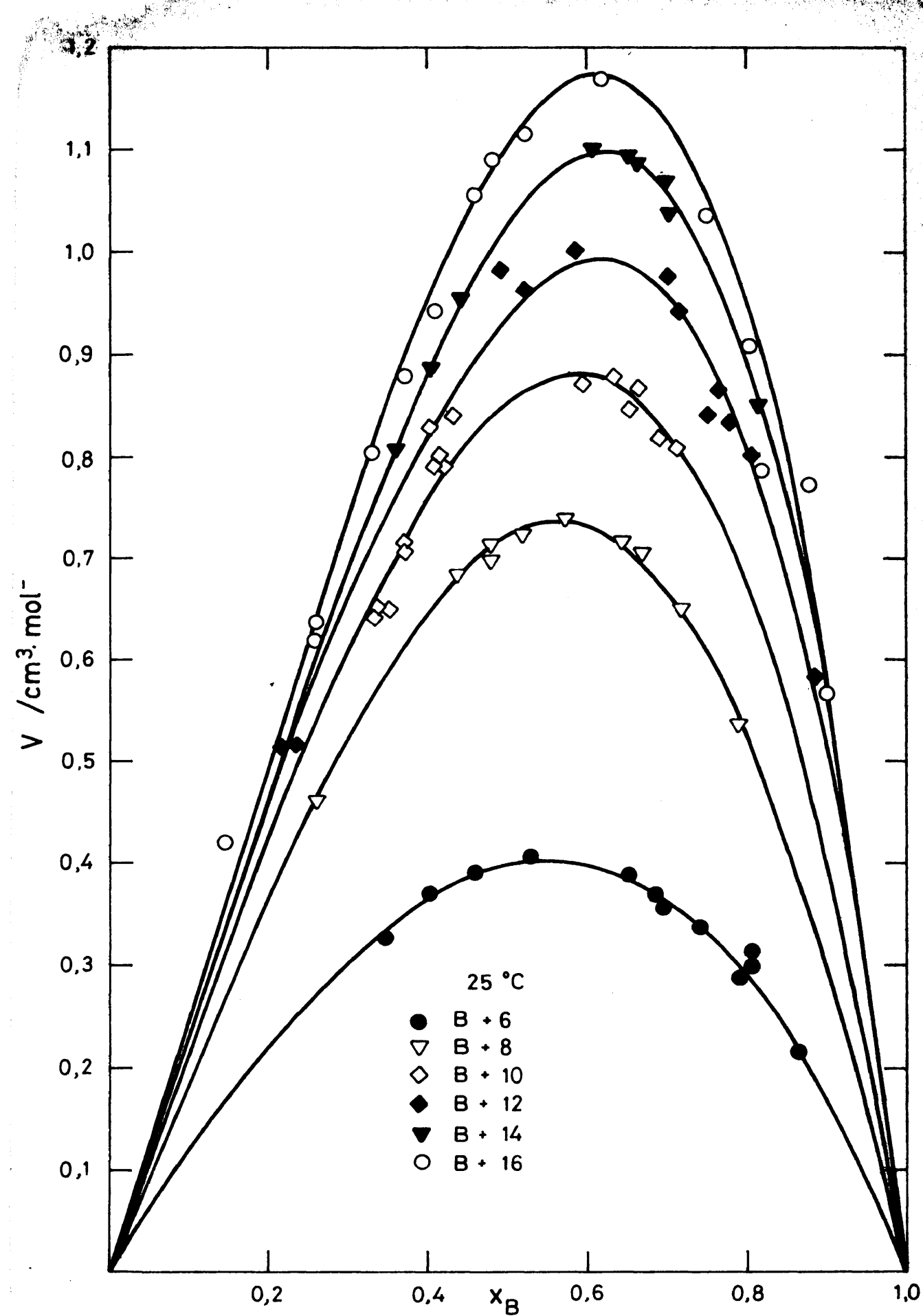


Figura 22

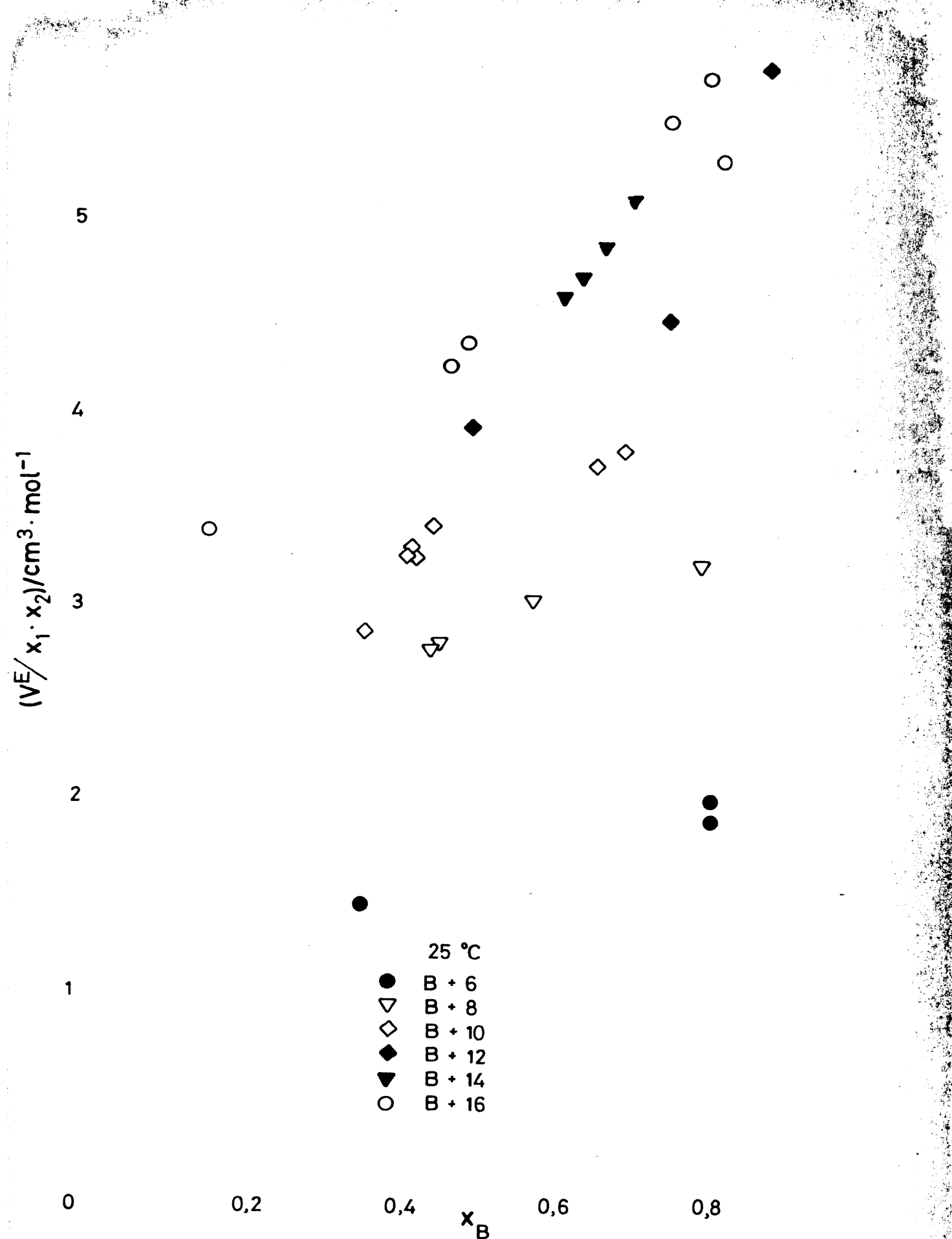


Figura 23

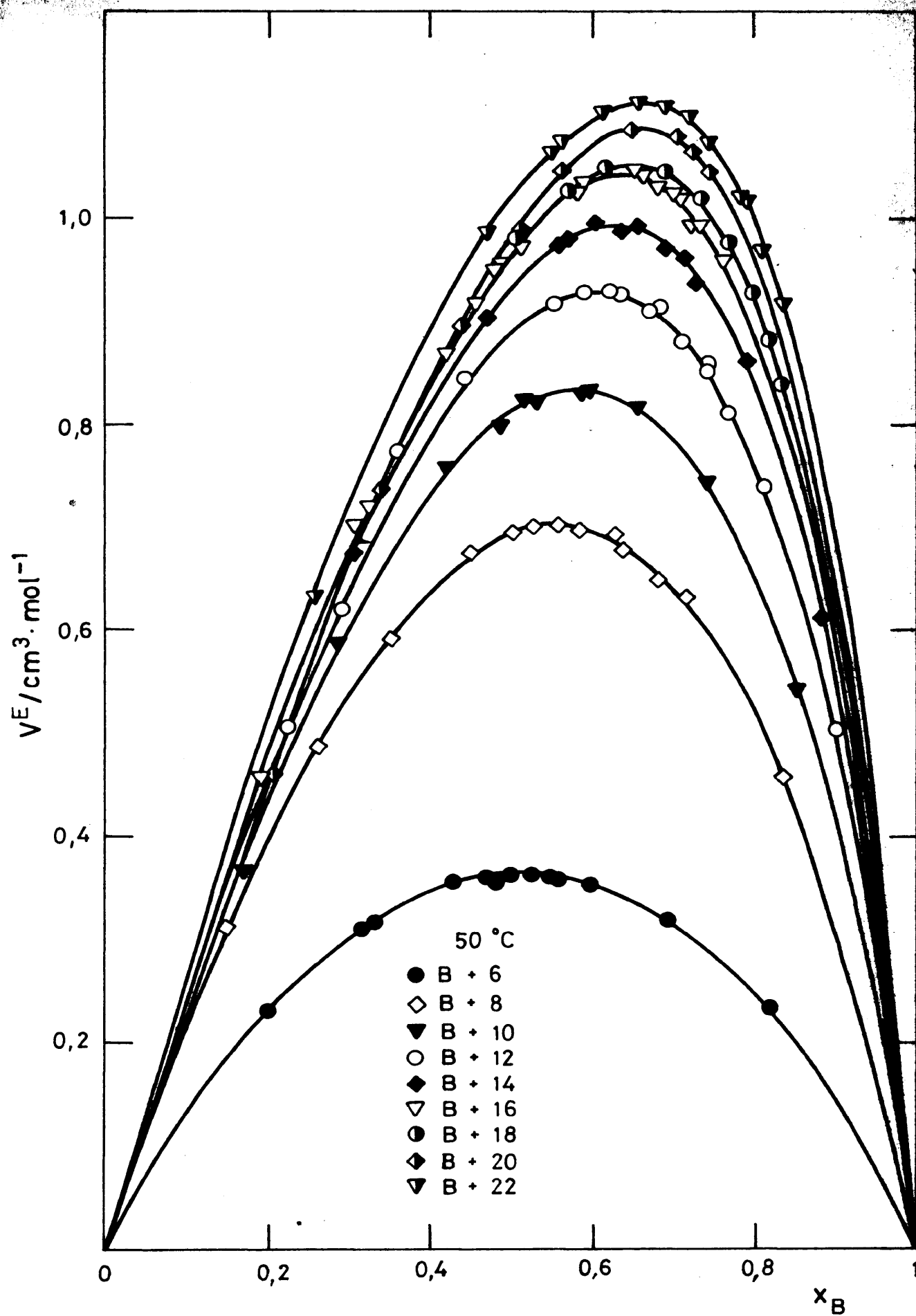


Figura 24

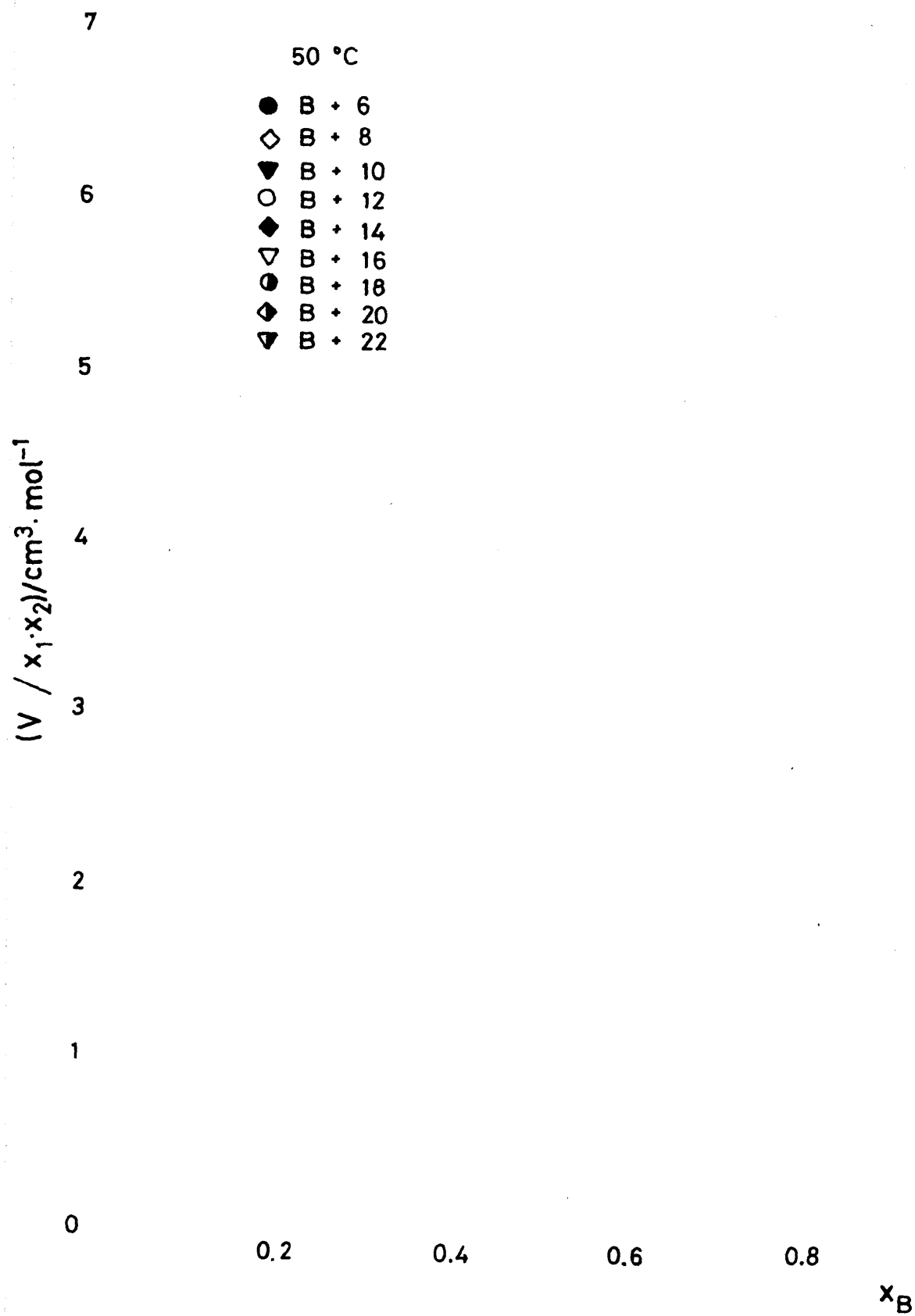


Figura 25

1,0

$V_F / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

0,5

● 25 °C

○ 50 °C

0,0

-0,2

0

5

10

n

15

20

Figura 26

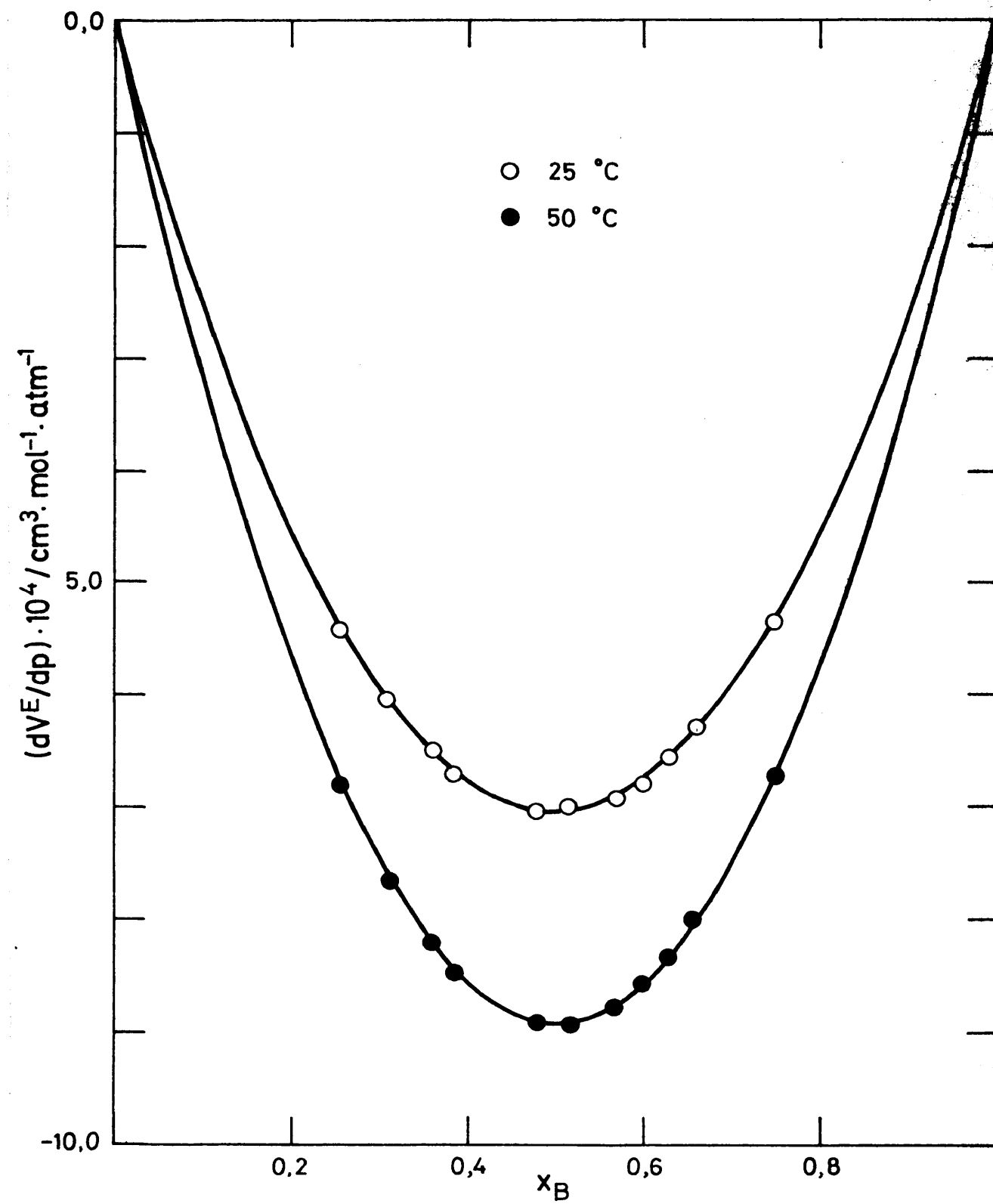


Figura 27

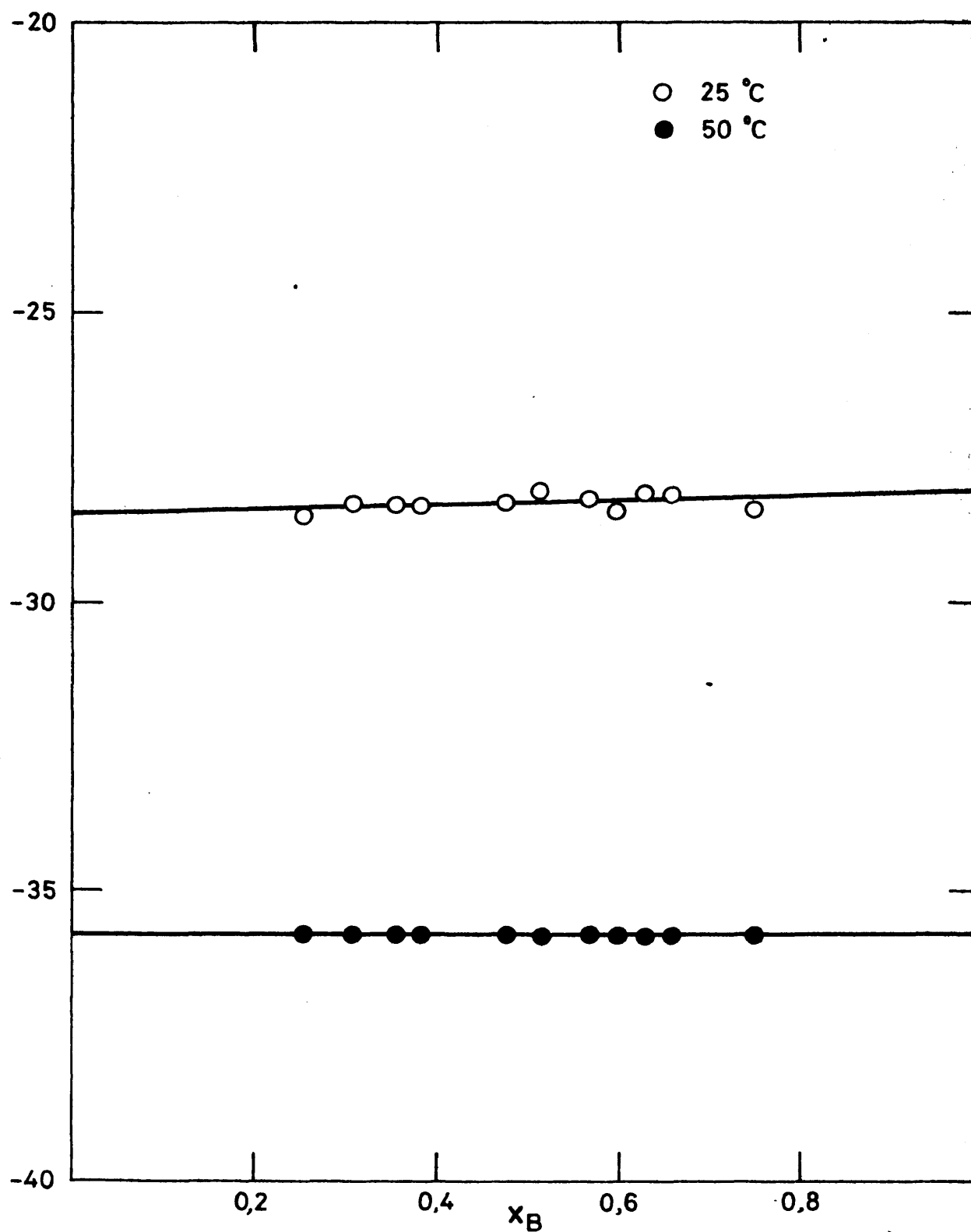


Figura 28

VOLUMEN DE EXCESO. (Serie Directa)
TABULACION Y AJUSTE DE DATOS EXPERIMENTALES

TEMPERATURA = 25.00 C

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE VE

COEF	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
A1	4.4639	4.2780	4.2770	4.4254	4.4255
A2	2.2675	2.1003	2.0610	2.2732	2.2896
A3		0.8473	0.8372	-1.4819	-1.4679
A4			0.0993	-0.6570	-0.7684
A5				4.2771	4.2435
A6					0.1541
DS	0.0449	0.0428	0.0429	0.0343	0.0343

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

X1	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
0.05	0.1151	0.1460	0.1438	0.2121	0.2104
0.10	0.2385	0.2826	0.2802	0.3372	0.3362
0.15	0.3668	0.4109	0.4093	0.4284	0.4284
0.20	0.4965	0.5317	0.5312	0.5159	0.5163
0.25	0.6244	0.6449	0.6456	0.6127	0.6131
0.30	0.7469	0.7504	0.7518	0.7204	0.7205
0.35	0.8608	0.8473	0.8489	0.8332	0.8329
0.40	0.9625	0.9340	0.9354	0.9417	0.9412
0.45	1.0487	1.0089	1.0096	1.0356	1.0353
0.50	1.1160	1.0695	1.0692	1.1063	1.1064
0.55	1.1609	1.1129	1.1117	1.1478	1.1483
0.60	1.1802	1.1357	1.1336	1.1574	1.1581
0.65	1.1703	1.1339	1.1314	1.1354	1.1362
0.70	1.1279	1.1033	1.1008	1.0846	1.0852
0.75	1.0496	1.0387	1.0367	1.0081	1.0082
0.80	0.9319	0.9349	0.9338	0.9069	0.9067
0.85	0.7715	0.7858	0.7859	0.7767	0.7765
0.90	0.5650	0.5850	0.5861	0.6040	0.6042
0.95	0.3090	0.3256	0.3269	0.3609	0.3616

VOLUMEN DE EXCESO. (Serie Inversa)
TABULACION Y AJUSTE DE DATOS EXPERIMENTALES

TEMPERATURA = 25.00 C

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE VE

COEF	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
A1	2.363E-01	2.346E-01	2.340E-01	2.254E-01	2.255E-01
A2	-1.061E-01	-1.076E-01	-1.278E-01	-1.402E-01	-1.221E-01
A3		7.806E-03	2.570E-03	1.374E-01	1.528E-01
A4			5.117E-02	9.514E-02	-2.737E-02
A5				-2.486E-01	-2.855E-01
A6					1.695E-01
DS	0.0449	0.0432	0.0454	0.0344	0.0343

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

X1	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
0.05	0.1432	0.1406	0.1513	0.2062	0.2479
0.10	0.2803	0.2764	0.2887	0.3274	0.3429
0.15	0.4106	0.4064	0.4150	0.4271	0.4276
0.20	0.5335	0.5299	0.5323	0.5225	0.5170
0.25	0.6481	0.6458	0.6417	0.6200	0.6147
0.30	0.7535	0.7531	0.7439	0.7216	0.7205
0.35	0.8486	0.8503	0.8388	0.8265	0.8307
0.40	0.9321	0.9360	0.9256	0.9310	0.9385
0.45	1.0025	1.0085	1.0029	1.0283	1.0346
0.50	1.0581	1.0658	1.0682	1.1091	1.1087
0.55	1.0967	1.1055	1.1183	1.1629	1.1524
0.60	1.1160	1.1249	1.1484	1.1809	1.1618
0.65	1.1127	1.1208	1.1531	1.1591	1.1375
0.70	1.0833	1.0894	1.1255	1.0992	1.0836
0.75	1.0233	1.0262	1.0584	1.0080	1.0043
0.80	0.9268	0.9259	0.9450	0.8934	0.9012
0.85	0.7869	0.7819	0.7805	0.7610	0.7705
0.90	0.5944	0.5864	0.5639	0.6078	0.5991
0.95	0.3373	0.3298	0.2999	0.4068	0.3593

BENCENO(1)+N-HEXADECANO(2)

VOLUMEN DE EXCESO. (Serie Directa)

TABULACION Y AJUSTE DE DATOS EXPERIMENTALES

TEMPERATURA = 50.00 C

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE VE

COEF	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
A1	3.9988	3.8672	3.8682	3.8546	3.8544
A2	2.0857	2.0567	1.9749	1.9874	2.0116
A3		1.0768	1.1014	1.4701	1.4582
A4			0.3564	0.1948	-0.1189
A5				-1.1558	-1.0503
A6					0.7772
DS	0.0248	0.0075	0.0071	0.0067	0.0067

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

X1	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
0.05	0.1008	0.1372	0.1293	0.1119	0.1028
0.10	0.2097	0.2620	0.2530	0.2369	0.2299
0.15	0.3237	0.3768	0.3702	0.3620	0.3594
0.20	0.4396	0.4833	0.4804	0.4799	0.4802
0.25	0.5542	0.5828	0.5834	0.5872	0.5884
0.30	0.6646	0.6755	0.6786	0.6831	0.6837
0.35	0.7674	0.7615	0.7656	0.7681	0.7678
0.40	0.8596	0.8397	0.8435	0.8430	0.8423
0.45	0.9381	0.9089	0.9111	0.9084	0.9078
0.50	0.9997	0.9668	0.9671	0.9637	0.9636
0.55	1.0413	1.0107	1.0091	1.0069	1.0073
0.60	1.0598	1.0372	1.0344	1.0345	1.0350
0.65	1.0521	1.0422	1.0395	1.0417	1.0418
0.70	1.0150	1.0210	1.0200	1.0222	1.0218
0.75	0.9453	0.9684	0.9704	0.9690	0.9691
0.80	0.8400	0.8782	0.8843	0.8750	0.8776
0.85	0.6960	0.7439	0.7539	0.7338	0.7414
0.90	0.5101	0.5581	0.5702	0.5411	0.5544
0.95	0.2791	0.3130	0.3229	0.2953	0.3101

BENCENO(1)+N-HEXADECANO(2)

VOLUMEN DE EXCESO. (Serie Inversa)

TABULACION Y AJUSTE DE DATOS EXPERIMENTALES

TEMPERATURA = 50.00 C

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE VE

COEF	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
A1	2.578E-01	2.584E-01	2.584E-01	2.594E-01	2.595E-01
A2	-1.288E-01	-1.286E-01	-1.303E-01	-1.312E-01	-1.352E-01
A3		-5.049E-03	-4.558E-03	-3.271E-02	-3.076E-02
A4			7.112E-03	1.946E-02	7.091E-02
A5				8.826E-02	7.096E-02
A6					-1.275E-01
DS	0.0076	0.0075	0.0073	0.0068	0.0067

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

X1	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
0.05	0.1271	0.1284	0.1295	0.1203	0.1114
0.10	0.2495	0.2514	0.2528	0.2435	0.2353
0.15	0.3665	0.3685	0.3697	0.3645	0.3610
0.20	0.4776	0.4794	0.4799	0.4796	0.4800
0.25	0.5820	0.5833	0.5832	0.5860	0.5879
0.30	0.6790	0.6795	0.6789	0.6825	0.6836
0.35	0.7675	0.7672	0.7663	0.7684	0.7680
0.40	0.8465	0.8453	0.8444	0.8440	0.8425
0.45	0.9145	0.9126	0.9120	0.9092	0.9078
0.50	0.9699	0.9675	0.9675	0.9636	0.9634
0.55	1.0106	1.0082	1.0088	1.0060	1.0072
0.60	1.0344	1.0324	1.0334	1.0336	1.0351
0.65	1.0381	1.0372	1.0383	1.0418	1.0419
0.70	1.0181	1.0188	1.0193	1.0232	1.0217
0.75	0.9695	0.9724	0.9714	0.9684	0.9689
0.80	0.8864	0.8919	0.8882	0.8668	0.8796
0.85	0.7606	0.7687	0.7615	0.7106	0.7512
0.90	0.5815	0.5911	0.5809	0.5010	0.5797
0.95	0.3348	0.3429	0.3329	0.2541	0.3495

BIBLIOGRAFIA

- (1) ROSSINI et al.; "*Selectes values of Physical and Thermodynamics Properties of Hidrocarbons and Related Compounds*". API Research Project 44 (1954)
- (2) ORWOLL, R.A. y FLORY, P.J.; *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 6814 (1967)
- (3) HARRIS, K.R. y DUNLOP, P.J.; *J. Chem. Thermodynamics*, 2, 813 (1970)
- (4) NIGAM, R.K., MAHL, B.S. y SINGH, P.P., *J. Chem. Thermodynamics*, 4, 41 (1972)
- (5) LECHTER, T.M.; *J. Chem. Thermodynamics*, 4, 159 (1972)
- (6) SCHMIDT, R.L., RANDALL, J.C. y CLEVER, H.L.; *J. Phys. Chem.*, 70, 3912 (1966)
- (7) HERIC, F.L. y BREWER, J.G.; *J. Chem. Eng. Data*, 12, 574 (1967)
- (8) MILLER, W.L.; *Chem. Rev.*, 1, 293 (1925)
- (9) BRANDRETH, D.A.; *J. Chem. Educ.*, 45, 657 (1968)
- (10) SCARBOROUGH, J.B.; "*Numerical Mathematical Analysis*" (4th ed.) John Hopkins Press (1958)
- (11) RICE, J.R.; "*The Approximation of Functions*", Vol. 1. Addison-Wesley Publishing, Reading (1964)
- (12) SCATCHARD, G.; *Chem. Rev.*, 44, 7 (1949)

- (13) RUEL, M.; *Anales Real Soc. Esp. Fis. Quim.*, 69, 821,
(1973)
- (14) SCHNAIBLE, H.W., VAN NESS, H.C. y SMITH, J.M.; *A. I.
Ch. E. Journal*, 3, 147 (1957)
- (15) MRAZEK, R.V. y VAN NESS, H.C.; *A. I. Ch. E. Journal*,
7, 190 (1961)

CAPITULO IV

TEORIA DE FLORY

4.1.- INTRODUCCION

En este capítulo se realizará un estudio termodinámico de los sistemas que estamos considerando en este trabajo, a las dos temperaturas de 25 y 50°C.

Debido a que nuestras medidas se refieren únicamente a volúmenes de exceso, realizaremos este estudio basándonos en la teoría de Flory, ya que es la única en la que se llega a una expresión para el cálculo de dicha magnitud. En otras teorías se parte de la base de que el volumen de exceso es nulo.

Esta teoría, introducida por Flory y colaboradores^{1,2,3,4,5,6} es, sin embargo, una recopilación de ideas que proceden de teorías anteriores. Los autores comienzan con una función de partición de suficiente versatilidad para poder tener en cuenta diversos tipos de moléculas y poderlas adaptar fácilmente a mezclas. El número de parámetros se mantiene al mínimo, pudiéndose calcular algunos de ellos a partir de la ecuación de estado de los componentes puros, con lo que el número de parámetros arbitrarios a calcular se reduce. Aunque el autor⁷ clama que se ha evitado la teoría de celda como base para el cálculo de la función de par

tición, sin embargo, como veremos más adelante, su función de partición se puede obtener a partir de las ideas del modelo de celda del estado líquido. La obtención de la función de partición por Flory y colaboradores basa en el tratamiento de Tonks⁸ para un líquido de esferas rígidas en una dimensión, cubicando los resultados de éste para obtener la expresión en tres dimensiones. Aunque el tratamiento de Tonks en una dimensión es correcto, la cubicación carece de rigor, aunque es una plausible aproximación en tres dimensiones.

Las ideas fundamentales en las que se apoya la teoría de Flory son:

- 1.- Hace uso de la teoría de Eyring y Hirschfelder que se basa en el modelo de celda.
- 2.- Hace uso de la idea de los grados de libertad externos de Prigogine.
- 3.- Usa la idea del potencial medio de Prigogine cuando se aplica a mezclas.
- 4.- Sustituye la constante a de van der Waals por s_n , donde s es la superficie de un elemento y n la energía por unidad de superficie.

4.2. ECUACION DE ESTADO DE EYRING Y HIRSCHFELDER⁹. GRADOS EXTERNOS DE LIBERTAD.

Esta ecuación de estado, que es una de las bases de la teoría de Flory, se apoya en el modelo de celda. Este modelo del estado líquido se basa en la idea de que cada molécula de un líquido o de un gas comprimido pasa la mayor parte del tiempo rodeada de las moléculas más cercanas a ella en una región muy pequeña. Se pueden representar

a las moléculas vecinas a una dada como formando una celda dentro de la cual se mueve la molécula central. Desde este punto de vista un líquido tiene mucho de común con un sólido aunque no existe el orden de largo alcance que existe en aquél. Las suposiciones más simples de este modelo son:

- 1.- Las moléculas se mueven independientemente unas de otras en sus celdas.
- 2.- Se puede considerar a las moléculas que forman la celda fija en el centro de sus respectivas celdas, aunque hay una contradicción evidente ya que al mismo tiempo estas moléculas se están moviendo en sus propias celdas.
- 3.- Las celdas son iguales.
- 4.- Cada celda contiene una molécula. Si se tiene en cuenta que algunas celdas pueden estar vacías, se tiene la teoría de celda con huecos.

La integral de configuración de un sistema de N moléculas viene dada según la Termodinámica Estadística por

$$Q = \int \dots \int e^{-U/kT} \prod_i^N |d\tau_i| \quad (4.1)$$

donde U es la energía potencial total de todo el sistema y $d\tau_i$ es el elemento de volumen de la partícula i. En coordenadas cartesianas

$$d\tau_i = dx_i dy_i dz_i \quad (4.2)$$

La ecuación de estado, obtenida a partir de la presión viene dada en función de la integral de configuración por

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (4.3)$$

Según las ideas de la teoría de celda, la energía potencial de todas las moléculas que constituyen el sistema viene dada por

$$U = U_0 + \sum_{i=1}^N u(r_i) \quad (4.4)$$

con

$$u(r_i) = w(r) - w(0) \quad (4.5)$$

donde:

U_0 = Energía del sistema cuando todas las moléculas están en el centro de sus celdas.

$$U_0 = \frac{1}{2} Nw(0)$$

$w(0)$ = Energía de interacción de dos moléculas ambas en el centro de sus celdas. El 1/2 aparece para no contar la energía de interacción de dos moléculas dos veces.

$w(r)$ = Energía de interacción de dos moléculas a una distancia r del centro de la celda.

Sustituyendo estas expresiones en la integral de configuración, se obtiene para ésta

$$Q = \exp(-Nw(0)/2kT) v_1^N \quad (4.6)$$

donde v_1 es el volumen libre definido por

$$v_1 = \int_{\text{celda}} e^{-(w(r)-w(0))/kT} d\tau \quad (4.7)$$

o expresando $d\tau$ en coordenadas esféricas,

$$v_1 = 4\pi \int_0^{r_m} \exp\{-(w(r)-w(0))/kT\} r^2 dr \quad (4.8)$$

En términos del volumen libre se puede calcular cualquier magnitud termodinámica del sistema, P.ej., la ecuación de estado viene dada por:

$$p = - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w(0)}{\partial v} \right)_T + kT \left(\frac{\partial \ln v_1}{\partial v} \right)_T \quad (4.9)$$

El potencial más sencillo que puede usarse para calcular el volumen libre, y de aquí todas las propiedades del sistema, es el de esferas rígidas, es decir, esferas de diámetro σ ocupando un volumen V y distribuidas en forma de una red cúbica centrada en las caras, con lo que cada molécula está rodeada por otras 12 a una distancia a . El volumen libre de que dispone la molécula central depende de lo juntas que estén las moléculas que forman la celda central. Debido a la complejidad de calcularlo exactamente, incluso para el caso de esferas rígidas, se suele sustituir por lo que se conoce como volumen libre esfericalizado, que en el caso de esferas rígidas es la esfera mayor que cae dentro del volumen libre exacto.

Eyring y Hirschfelder⁹ suponen un potencial de esferas rígidas con una interacción de tipo de van der Waals, es decir

$$\begin{aligned} w(r) - w(0) &= 0 & \text{para} & \quad 0 < r < a - \sigma \\ w(r) - w(0) &= \infty & \text{para} & \quad r \geq a - \sigma \\ w(0) &= -a(T)/v \end{aligned} \quad (4.10)$$

Las dos primeras ecuaciones representan el potencial de esferas rígidas y la tercera la energía de interacción, del tipo de la usada por van der Waals en su ecuación de estado. Por sustitución de estos valores en la expresión del volumen libre, ecuación (4.8), se obtiene, usando la nomenclatura de Flory, para la integral de configuración la expresión

$$Q = (gv^*)^N (\bar{v}^{1/3} - 1)^{3N} e^{N/\bar{v}\bar{T}} \quad (4.11)$$

donde v^* es el volumen neto de la molécula, relacionado con el diámetro de la misma σ por la expresión $\sigma^3 = \gamma v^*$, donde γ es un parámetro que define el tipo de red. El exponente de (4.6) es igual a

$$- \frac{Nw(0)}{2kT} = \frac{Na}{2vkT} \quad (4.12)$$

o si definimos $T^* = a/2v^*k$, y usamos los parámetros v^* y T^* para obtener magnitudes reducidas, es decir,

$$\bar{v} = v/v^* \quad \text{y} \quad \bar{T} = T^*/T \quad (4.13)$$

la (4.12) se transforma en

$$- \frac{1}{2} \frac{Nw(0)}{kT} = \frac{N}{\bar{T}\bar{v}} \quad (4.14)$$

En (4.11), g es un factor geométrico igual a $4\pi\gamma/3$. A partir de esta ecuación y haciendo uso de (4.3) se obtiene para la ecuación de estado la expresión

$$\frac{\bar{p}\bar{v}}{\bar{T}} = \frac{\bar{v}^{1/3}}{\bar{v}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\bar{v}\bar{T}} \quad (4.15)$$

donde

$$p^* = a/2v^{*2} \quad \text{y} \quad \bar{p} = p/p^* \quad (4.16)$$

La ecuación (4.15) es la ecuación de estado de

Eyring y Hirschfelder para un líquido de esferas rígidas con una energía de interacción del tipo de van der Waals. Es sustancialmente idéntica a la dada por Flory, según veremos despues.

Prigogine^{10,11} hizo una ampliación a la teoría de celda para tener en cuenta moléculas lineales. Para ello consideró que una molécula lineal posee r elementos. Los elementos no tienen porque ser los grupos $-\text{CH}_2-$ de la misma. El problema es sustituir las N moléculas por Nr elementos. Los $3r$ grados de libertad de la molécula se pueden dividir en grados de libertad internos y externos. Los primeros dependen de las fuerzas de valencia y los segundo de las fuerzas intermoleculares y por tanto solo estos últimos entrarán en la función de partición. Dichos grados son

Externos: 3 traslaciones alrededor del centro de gravedad.

3 rotacionales

rotaciones internas de la molécula

Internos: Vibraciones de la molécula

Posiciones trans en el giro interno de la molécula.

El criterio para decidir si una coordenada es interna o externa, es si un cambio de la misma da o no lugar a una distribución diferente de la molécula. En todo lo que sigue representaremos por $3c$ el número de grados de libertad externos por segmento, de modo que

$$3rc = 3 (rc_m + c_e)$$

donde c_m son los grados de libertad correspondientes a los segmentos internos de la molécula y c_e a los terminales. Se supone que c no depende ni de la temperatura ni del volumen. Con esto pasaremos a estudiar la teoría de Flory propiamente dicha.

4.3.- ECUACION DE ESTADO EN LA TEORIA DE FLORY

Flory considera cada molécula dividida en r segmentos cuya naturaleza se puede adaptar a cada tipo de sustancia y que, en general, no tienen porque coincidir con los grupos químicos que integren la cadena. Sin embargo, r , depende de n , número de átomos de carbono; en particular r se hace proporcional al volumen neto de la molécula, V^* , que a su vez se supone que varía linealmente con n . Esto es:

$$V^* = r v^*$$

donde v^* es el volumen neto de un segmento.

Otras variables que intervienen en las ecuaciones de la teoría de Flory son las siguientes:

N , que es el número de moléculas del sistema

V , es el volumen del sistema

v , es el volumen ocupado por un segmento, de modo que es $v = V/rN$.

Para obtener una expresión de la energía de interacción entre las moléculas es preciso considerar las constantes entre segmentos de moléculas vecinas. Llamando s al número medio de sitios de contacto externo por segmento de una molécula, obtendremos:

$$rs = rs_m + s_e$$

donde s_m es el número de contactos para un segmento interno

y s_e el número de contactos que hay que añadir debido a los extremos de la cadena.

La interacción media de un par de segmentos viene representada por el parámetro energético n .

Con estas definiciones, la energía total de interacción cuando los Nr elementos se encuentran en el centro de sus celdas es, según Flory:

$$E_o = -Nrsn/2v \quad (4.17)$$

Una expresión análoga a la (4.17) para la energía intermolecular, que se indica a continuación:

$$E_o = -a/v^m \quad (4.18)$$

donde a es una constante y m un número cercano a la unidad, había sido propuesta anteriormente por Hildebrand^{13,14} y Frank¹². Flory toma para m el valor 1, con lo que la energía es del tipo de la de van der Waals.

La función de partición a la que llegan Flory y colaboradores¹⁻⁶ cuando generalizan los resultados de Tonks a tres dimensiones, es la siguiente:

$$Z = Z_{\text{comb}} \left(g(v^{1/3} - v^{*1/3})^3 \right)^{Nrc} \exp(-E_o/kT) \quad (4.19)$$

donde Z_{comb} es un "factor combinatorial" que tiene en cuenta el número de maneras de colocar los Nr elementos entre sí, sin tener en cuenta la localización precisa de uno en relación con los demás. No es necesario en este trabajo conocer su valor: basta aquí suponer que es independiente del volumen y la temperatura; g es un factor geométrico y los demás símbolos han sido definidos anteriormente.

La ecuación (4.19) tiene una forma idéntica a la

dada por Prigogine, Trappenies y Mathot¹¹ y, en particular, si se hace $c=1$, dicha ecuación se reduce a la de Eyring y Hirschfelder⁹. La diferencia radica en el tratamiento de la energía de interacción, E_0 .

Sustituyendo (4.17) en (4.19) y pasando la ecuación a forma reducida, obtenemos:

$$Z = Z_{\text{comb}} (g^{v*})^{Nrc} \exp\left(\frac{Nrc}{\tilde{v}\tilde{T}}\right) (\tilde{v}^{1/3} - 1)^{3Nrc} \quad (4.20)$$

Las variables reducidas \tilde{v} , \tilde{T} y \tilde{p} se definen por las expresiones:

$$\tilde{v} = v/v^* \quad (4.21)$$

$$\tilde{T} = T/T^* = 2v^*ckT/sn \quad (4.22)$$

$$\tilde{p} = p/p^* = pv^*/ckT^* = 2pv^{*2}/sn \quad (4.23)$$

donde los factores de escala v^* , T^* y p^* usados para obtener las magnitudes reducidas se definen por las ecuaciones:

$$v^* = \sigma^3/\gamma \quad (4.24)$$

$$T^* = sn/2v^*ck \quad (4.25)$$

$$p^* = sn/2v^{*2} = ckT^*/v^* \quad (4.26)$$

Usando la ecuación (4.20) es fácil obtener la ecuación de estado en la teoría de Flory, que resulta ser:

$$\frac{\tilde{p} \cdot \tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{v}^{1/3}}{\tilde{v}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{v}\tilde{T}} \quad (4.27)$$

idéntica a la ecuación de Eyring y Hirschfelder, dada en (4.15). La diferencia está en el modo de definir p^* , v^* y T^* . No obstante de las definiciones dadas en (4.24), (4.25) y

(4.26) se pueden deducir aquellas haciendo $c=1$, $r=1$ y $a=sn$.

Mientras que en ausencia del parámetro c (esto es, si $c=1$), al fijar p^* y v^* fijamos T^* , la presencia de dicho parámetro permite que p^* , v^* y T^* se puedan fijar independientemente.

4.4.- MEZCLAS BINARIAS

Las ideas anteriores se pueden ampliar fácilmente al caso de una mezcla de dos componentes que serán indicados por los subíndices 1 para el benceno y 2 para el n-alcano, usando valores medios de las magnitudes que definen la función de partición, (ecuación 4.19), como hace Prigogine¹⁰, con objeto de mantener la forma de la ecuación. De esta manera se definen los siguientes valores medios y fracciones.

x_i Fracción molar

$$x_i = N_i / (N_1 + N_2) \quad (4.28)$$

$\langle r \rangle$ Número medio de segmentos por molécula

$$\langle r \rangle = x_1 r_1 + x_2 r_2 \quad (4.29)$$

ϕ_i Fracción de segmentos

$$\phi_i = x_i r_i / \langle r \rangle \quad (4.30)$$

$\langle e \rangle$ Número medio de grados de libertad externos por segmento

$$\langle rc \rangle = \langle r \rangle \langle c \rangle = x_1 c_1 r_1 + x_2 c_2 r_2 \quad (4.31)$$

$$\langle c \rangle = (x_1 r_1 c_1 + x_2 r_2 c_2) / \langle r \rangle$$

$$\langle c \rangle = \phi_1 c_1 + \phi_2 c_2$$

<s> Número medio de sitios por segmento. Superficie media por segmento

$$\langle rs \rangle = x_1 r_1 s_1 + x_2 r_2 s_2 = \langle r \rangle \langle s \rangle \quad (4.32)$$

$$\langle s \rangle = (x_1 r_1 s_1 + x_2 r_2 s_2) / \langle r \rangle$$

$$\langle s \rangle = \phi_1 s_1 + \phi_2 s_2$$

θ_i Fracción de sitios o fracción de superficie

$$\theta_i = \phi_i s_i / \langle s \rangle \quad (4.33)$$

Para una mezcla binaria, si se hace la suposición de mezclas al azar, se obtiene la siguiente función de partición:

$$Z = Z_{\text{comb}} (g v^*)^{\langle r \rangle \langle c \rangle N} (\tilde{v}^{1/3} - 1)^{3N \langle r \rangle \langle c \rangle} \exp(-E_o / RT) \quad (4.34)$$

eligiéndose los segmentos de tal manera que v^* sea igual en las dos moléculas.

La energía de la mezcla viene dada por

$$E_o = - \frac{1}{v} (A_{11} n_{11} + A_{22} n_{22} + A_{12} n_{12}) \quad (4.35)$$

donde A_{ij} es el número de contactos i, j , o, dicho de otra manera, es la superficie de contacto de una molécula i y otra j . La energía por contacto o por unidad de superficie es $-n_{ij}/v$. Puesto que la superficie de las moléculas 1 y 2 se ha de mantener constante¹⁰, se ha de cumplir que

$$N_1 r_1 s_1 = 2A_{11} + A_{12} \quad (4.36)$$

$$N_2 r_2 s_2 = 2A_{22} + A_{12}$$

Despejando A_{11} y A_{22} de (4.36) y sustituyendo en (4.35) se obtiene

$$E_o = - \frac{1}{2v} (N_1 r_1 s_1 n_{11} + N_2 r_2 s_2 n_{22} - A_{12} \Delta n) \quad (4.37)$$

donde

$$\Delta n = n_{11} + n_{22} - 2n_{12} \quad (4.38)$$

Para una mezcla al azar¹⁰ se obtiene

$$A_{12} = \theta_1 N_2 s_2 r_2 = \theta_2 N_1 s_1 r_1 \quad (4.39)$$

con lo que la energía debida a la mezcla es igual a

$$- \frac{E_o^M}{\langle r \rangle N} = \frac{v^* p^*}{\bar{v}} = \frac{\langle c \rangle k T^*}{\bar{v}} \quad (4.40)$$

donde p^* se define por

$$p^* = \phi_1 p_1^* + \phi_2 p_2^* - \phi_1 \theta_2 x_{12} \quad (4.41)$$

y x_{12} por

$$x_{12} = s_1 \Delta n / 2v^{*2} \quad (4.42)$$

En resumen, hemos obtenido para mezclas binarias una ecuación de estado:

$$\frac{\bar{p}\bar{v}}{T} = \frac{\bar{v}^{1/3}}{\bar{v}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\bar{v}\bar{T}} \quad (4.43)$$

análoga a la que se obtuvo para líquidos puros, aunque ahora las variables reducidas dependen de la composición a través de p^* y T^* :

$$\bar{p} = p/p^* ; p^* = \phi_1 p_1^* + \phi_2 p_2^* - \phi_1 \theta_2 x_{12} \quad (4.44)$$

$$\tilde{T} = T/T^* ; T^* = p^*(\phi_1 p_1^*/T_1^* + \phi_2 p_2^*/T_2^*)^{-1} \quad (4.45)$$

Como hemos dicho antes, se eligen los segmentos de modo que v^* sea igual en las dos moléculas.

4.5.- VOLUMEN DE EXCESO

Si \tilde{v}^0 representa el volumen reducido por segmento cuando no hay cambio de volumen en la mezcla, para una mezcla binaria será:

$$\tilde{v}^0 = \phi_1 \tilde{v}_1 + \phi_2 \tilde{v}_2 \quad (4.46)$$

donde \tilde{v}_1 y \tilde{v}_2 son los volúmenes reducidos de los componentes puros a la misma temperatura y presión.

El volumen reducido de exceso es, por mol:

$$v^E = \tilde{v} - \tilde{v}^0 = \tilde{v} - \phi_1 \tilde{v}_1 - \phi_2 \tilde{v}_2 \quad (4.47)$$

donde \tilde{v} es el volumen reducido de la mezcla. El volumen de exceso molar será, por lo tanto:

$$v^E = (v_1^* x_1 + v_2^* x_2)(\tilde{v} - \phi_1 \tilde{v}_1 - \phi_2 \tilde{v}_2) \quad (4.48)$$

donde v_1^* y v_2^* son los volúmenes molares por mol de ambos componentes.

Como vemos el volumen de exceso de la mezcla depende de las características de los componentes puros (que representamos con subíndices 1 y 2), pero necesitamos conocer, además, el valor de \tilde{v} para la mezcla que, como veremos, depende del parámetro de interacción de contactos χ_{12} .

4.6.- CALCULO DE LOS PARAMETROS

1. Parámetros para líquidos puros

De la ecuación de estado (4.27) se obtiene a presión cero:

$$\tilde{T} = (\tilde{v}^{1/3} - 1) / \tilde{v}^{4/3} \quad (4.49)$$

y de aquí derivando con respecto a T y despejando

$$\tilde{v}^{1/3} = (\alpha T / 3(1 + \alpha T)) + 1 \quad ; \quad (4.50)$$

la derivada con la temperatura a la ecuación (4.27) evaluada a $p=0$ da

$$p^* = \gamma T \tilde{v}^2 \quad (4.51)$$

donde α es el coeficiente de expansión $\alpha = (1/v)(\partial v / \partial T)_p$ y γ el coeficiente de presión térmica $\gamma = (\partial p / \partial T)_v = \alpha/k$, por lo que las cantidades T^* , p^* y v^* para las sustancias puras se pueden evaluar a partir de α , γ y v . Conocido el primero, se calcula \tilde{v} mediante (4.50) y \tilde{T} mediante (4.49). Conocido γ se calcula p^* con ayuda de la ecuación (4.51). El coeficiente de expansión del benceno se tomó de Wood y Brusies¹⁵. Para los n-alcanos se tomaron las medidas de Orwoll y Flory⁶ así como los datos recopilados por estos autores de la bibliografía y se ajustaron a una ecuación en función del número de átomos de carbono, de la forma

$$\alpha \cdot 10^3 = \sum_{i=1} A_i n^{i-1} \quad (4.52)$$

Los coeficientes de dicho ajuste a 25 y 50°C se encuentran en la tabla XXVII y los valores de dicha ecuación usados para el cálculo de los parámetros de las sustancias puras

están dados en la segunda columna de la tabla XXVIII a 25 y 50°C, respectivamente.

Los coeficientes de presión térmica del benceno se tomaron de Holder y Whalley¹⁶. Para los n-alcanos se tomaron las medidas de Orwoll y Flory⁶ y se ajustaron a una ecuación de la forma

$$\gamma = \sum_{i=1} A_i n^{i-1} \quad (4.53)$$

donde n es el número de átomos de carbono del n-alcano. Los coeficientes del ajuste se dan en la tabla XXVII a 25 y 50°C. En la columna 3 de la tabla XXVIII se dan los valores calculados con esta ecuación a 25 y 50°C.

TABLA XXVII
Coeficientes de las ecuaciones (4.52) y
(4.53) para α y γ a 25 y 50°C

t (°C)		Coeficientes	
		α (grad ⁻¹)	γ (J/cc.grad)
25	A ₁	2,8800	5,0294(-1)
	A ₂	-3,8668(-1)	6,3142(-2)
	A ₃	2,6747(-2)	-1,8780(-3)
	A ₄	-6,4726(-4)	
50	A ₁	2,8581	2,7292(-1)
	A ₂	-3,2775(-1)	9,6350(-2)
	A ₃	1,8661(-2)	-5,1292(-3)
	A ₄	-3,6184(-4)	9,7696(-5)

Conocido p^* y siendo inmediato el cálculo de T^* , nos falta conocer v^* .

De la definición de $V^* = M/\bar{v}\rho$ donde ρ es la densidad, M el peso molecular y \bar{v} se calcula mediante (4.50) a partir de los coeficientes de expansión, se puede obtener V^* para los n -alcanos. Flory² encontró que si se representa V^* frente al número de átomos de carbono del n -alcano, n , se obtiene una línea recta dada por la ecuación $V^* = 14,15(n+1,05)$, que identificándola con la definición de $V^* = v^*r$ y aproximando la constante $1,05 \approx 1$, se obtiene

$$n\text{-alcanos} \begin{cases} v^* = 14,20 \\ r = n + 1 \end{cases} \quad (4.55)$$

La dependencia del volumen neto de la molécula V^* , linealmente con la longitud de la cadena está de acuerdo a las predicciones de Prigogine¹⁰ a partir del teorema de los estados correspondientes.

Conocido el v^* de los n -alcanos, el cálculo de v^* y r para el benceno es inmediato, ya que según la teoría v^* debe de ser igual en las dos sustancias. Puesto que para el benceno $V^* = M/\rho\bar{v} = 69,21$, se obtiene

$$\text{Benceno} \begin{cases} v^* = 14,20 \\ r = 69,21/14,20 = 4,90 \approx 5 \end{cases} \quad (4.56)$$

Finalmente necesitamos conocer las superficies del benceno y de los n -alcanos o más bien, su relación, que utilizaremos para evaluar el parámetro de interacción χ_{12} .

Para calcular estas superficies es necesario postular una forma a las moléculas en estudio. Para el benceno

se supone una esfera de volumen V^* , y para los n-alcanos un cilindro de volumen $V^* = 14,15(n+1)$ y lado $l=1,27(n+1)$, donde 1,27 es el valor de la proyección de la distancia C-C sobre el eje intermolecular. Llamando R al radio del cilindro y r al de la esfera, se tiene para el volumen y la superficie total de las dos sustancias

benceno	n-alcanos
$V_1^* = 14,15 \cdot r_1^3 = \frac{4}{3}\pi r^3$	$V_2^* = 14,15(n+1)$
$S_1 = 4\pi r^2$	$S_2 = 2\pi R(R+1)$

Llamando s_i la superficie de un segmento, $s_i = S_i/r_i$ se obtiene

$$s_1 = 4 r^2/r_1$$

$$s_2 = 2\pi R(R+1)/r_2$$

de donde

$$\frac{s_1}{r_2} = \frac{r_2}{r_1} \frac{2r^2}{R(R+1)} \quad (4.57)$$

obteniéndose r y R de la definición de volumen

$$R = \left(\frac{V_2^*}{1}\right)^{1/2} = 2,43 \text{ \AA} \text{ y } r = \left(\frac{3V_1^*}{4}\right)^{1/3} = 3,02 \text{ \AA}$$

Conocida la relación s_1/s_2 se puede determinar a partir de ella la fracción de superficie θ_2

$$\theta_2 = 1 / \left(\frac{s_1}{s_2} \frac{\phi_1}{\phi_2} + 1 \right) \quad (4.58)$$

Todos los resultados obtenidos para los líquidos puros se resumen en la tabla XXVIII, para las dos temperaturas de 25 y 50°C.

TABLA XXVIII

Parámetros para líquidos puros a 25°C

	$\alpha \cdot 10^3$ grad ⁻¹	γ J/cc. grad.	V^* cc. mol ⁻¹	T^* grad	p^* J.cc ⁻¹	\bar{v}	$\frac{r_1}{r_2}$	$\frac{s_1}{s_2}$
B	1,223	1,263	69,22	4709	628	1,2917		
6	1,391	0,814	99,50	4430	425	1,3227	0,699	0,943
8	1,165	0,888	127,71	4825	434	1,2806	0,544	0,991
10	1,050	0,947	155,76	5094	447	1,2579	0,445	1,024
12	0,980	0,990	183,82	5290	457	1,2436	0,376	1,049
14	0,921	1,019	212,21	5479	461	1,2313	0,326	1,067
16	0,884	1,032	240,39	5611	461	1,2234	0,288	1,082

Parámetros para líquidos puros a 50°C

	$\alpha \cdot 10^3$ grad ⁻¹	γ J/cc. grad.	V^* cc. mol ⁻¹	T^* grad	p^* J.cc ⁻¹	\bar{v}	$\frac{r_1}{r_2}$	$\frac{s_1}{s_2}$
B	1,285	1,088	69,72	4799	615	1,3230		
6	1,513	0,687	99,91	4473	414	1,3656	0,704	0,941
8	1,231	0,765	128,30	4895	426	1,3124	0,547	0,989
10	1,082	0,821	156,91	5212	436	1,2821	0,448	1,022
12	1,011	0,859	184,90	5397	446	1,2670	0,379	1,046
14	0,956	0,885	213,12	5561	450	1,2551	0,328	1,065
16	0,916	0,902	241,38	5692	452	1,2462	0,290	1,079
18	0,884	0,915	269,70	5807	454	1,2391	0,259	1,091
20	0,859	0,930	297,98	5902	457	1,2334	0,235	1,101
22	0,856	0,950	324,75	5914	467	1,2327	0,214	1,109

4.6.2. Parámetros de las mezclas

Sustituyendo la ecuación (4.44) en la (4.45) se obtiene inmediatamente

$$T = \frac{T}{T^*} = \frac{\phi_1 P_1^* \tilde{T}_1 + \phi_2 P_2^* \tilde{T}_2}{\phi_1 P_1^* + \phi_2 P_2^* - \phi_1 \theta_2 x_{12}} \quad (4.59)$$

o lo que es lo mismo⁵:

$$\tilde{T} = \left(\frac{\phi_1 P_1^* \tilde{T}_1 + \phi_2 P_2^* \tilde{T}_2}{\phi_1 P_1^* + \phi_2 P_2^*} \right) \times \left(1 - \frac{\phi_1 \theta_2 x_{12}}{\phi_1 P_1^* + \phi_2 P_2^*} \right)^{-1} \quad (4.60)$$

Conociendo el parámetro de interacción x_{12} se puede calcular \tilde{T} con esta ecuación y, con este valor, el volumen reducido, \tilde{v} , de la mezcla utilizando la ecuación (4.49).

La obtención del volumen de exceso es ahora inmediata con la ecuación (4.48).

4.7.- RESULTADOS DE LA TEORIA

La comprobación de la teoría se ha hecho a 25 y 50°C para todas las mezclas cuyo volumen de exceso se ha medido. Se ha procedido de dos maneras, que se describen a continuación.

En primer lugar hemos utilizado los parámetros de interacción x_{12} obtenidos por Menduiña¹⁷ a partir de medidas de calores de mezcla a 25 y 50°C. El parámetro de interacción x_{12} varía tanto con la concentración como con el número

de átomos de carbono del n-alcano, según puede verse en las figuras 29 y 30, en que se ha representado su valor en todo el intervalo de fracciones molares, para cada sistema de los estudiados a 25 y 50°C, respectivamente.

Nosotros hemos puesto a prueba la teoría utilizando, para cada sistema, un solo parámetro que hemos elegido de modo que corresponda a la mezcla equimolecular. Los datos de χ_{12} para la mezcla equimolecular se dan en la tabla XXIX y se representan gráficamente en la figura 31.

TABLA XXIX
Valores de χ_{12} en J.cc⁻¹ a 25 y 50°C para la mezcla equimolecular, obtenidos de H^E

	χ_{12} (J.cc ⁻¹)	
Sistema	25°C	50°C
B+6	40,425	36,075
B+8	40,852	37,377
B+10	41,545	38,889
B+12	42,980	39,560
B+14	45,124	40,353
B+16	46,926	41,551
B+18		41,449
B+20		41,898
B+22		42,066
Media	42,975	39,913

Los valores de χ^E , obtenidos como se indica en el apartado 4.6.2, se representan en las figuras 35 y 36 a 25 y 50°C respectivamente (parte b de ambos gráficos) comparados con los valores experimentales (parte a), y las

desviaciones entre los valores teóricos y los experimentales se dan a 25 y 50°C, en las figuras 37 y 38 respectivamente.

En el segundo procedimiento hemos utilizado nuestras propias medidas de volumen de exceso para obtener la variación de x_{12} ~~con~~ el número de carbonos del n-alcano y con la composición. Los resultados obtenidos se encuentran en las figuras 32 y 33. Como antes, hemos seleccionado, para cada sistema, el valor que corresponde a la fracción molar $x=0,5$. Estos datos se dan en la tabla XXX y se representan gráficamente en la figura 34.

TABLA XXX

Valores de x_{12} en J, cc^{-1} a 25 y 50°C para la mezcla equimolecular, obtenidos de v^E .

Sistema	x_{12} (J, cc^{-1})	
	25°C	50°C
B+6	31,432	29,252
B+8	30,104	23,952
B+10	29,601	21,315
B+12	31,028	22,175
B+14	33,185	23,035
B+16	35,977	23,024
B+18		23,479
B+20		24,015
B+22		28,631
Media	31,888	24,317

Los valores obtenidos de v^E , se representan en las figuras 35 y 36 (parte c) a 25 y 50°C, respectivamente, comparados con los valores experimentales (parte a de

ambos gráficos). Las desviaciones entre los valores teóricos y los experimentales se dan, a 25 y 50°C, en las figuras 39 y 40 respectivamente.

La teoría de Flory la hemos aplicado también en nuestras medidas de compresibilidad isotérmica, calculando la magnitud $(dv^E/dp)_T$, a partir de los valores de κ obtenidos para la mezcla de benceno+n-hexadecano, en todo el intervalo de fracciones molares, utilizando (4.51); p^* se calcula en (4.44) conocido x_{12} ; \tilde{v} se calcula con (4.45) y (4.49) una vez conocido p^* y α se calcula con (4.50) una vez conocido \tilde{v} . Con el valor de κ se aplican (2.15) y (2.17) para obtener $(dv^E/dp)_T$. Los resultados obtenidos utilizando los parámetros x_{12} obtenidos a partir de medidas de H^E y de medidos de v^E se representan en la figura 41.

La concordancia entre los valores que da la teoría y los que da la experiencia, que también se representan, hay que aceptarla como buena, pues hay que tener presente que la escala está muy expandida en las ordenadas: el sistema benceno+n-hexadecano es casi ideal respecto a la compresibilidad.

Finalmente, a partir de los valores experimentales de $(dv^E/dp)_T$ hemos calculado x_{12} a 25 y 50°C en todo el intervalo de fracciones molares para el sistema medido. Los resultados se exponen en la tabla XXXI ; tomando el valor de x_{12} correspondiente al máximo hemos recalculado los valores de $(dv^E/dp)_T$, que se representan gráficamente en la figura 41, así como los de v^E y H^E a 25 y 50°C, que se representan gráficamente en la figura 42, comparados con los valores experimentales.

Resumiendo, hemos obtenido dos series de parámetros de interacción para cada uno de los sistemas medidos a 25 y 50°C, que son bastante discrepantes entre sí; incluso dentro de cada serie existe una variación importante del parámetro

emergético x_{12} , en función de la composición y de la longitud de la cadena, cosa que, como lo anterior, no debería ocurrir dada la significación que tiene dicho parámetro.

Los resultados obtenidos para v^E utilizando ambas series como puede verse en las figuras 35 y 36 presentan algunas características comunes, como son el aumento del volumen de exceso para una fracción molar dada y el desplazamiento del máximo hacia la derecha a medida que aumenta el número de carbonos del n-alcano. No obstante, los resultados cuantitativos solo pueden considerarse aproximados entre sí.

Para el sistema benceno + n-hexadecano se ha obtenido, además de las dos series anteriores (procedentes de H^E y v^E), otra serie de parámetros de interacción, obtenida de $(dv^E/dp)_T$. Los valores del parámetro varían con la composición como ocurría en los casos anteriores, pero tomando un único valor (el correspondiente a la mezcla equimolecular) para dicho parámetro se llega a resultados parecidos a los obtenidos con los parámetros procedentes de v^E y ya más distintos de los obtenidos con parámetros de H^E , según puede verse en las figuras 41 y 42.

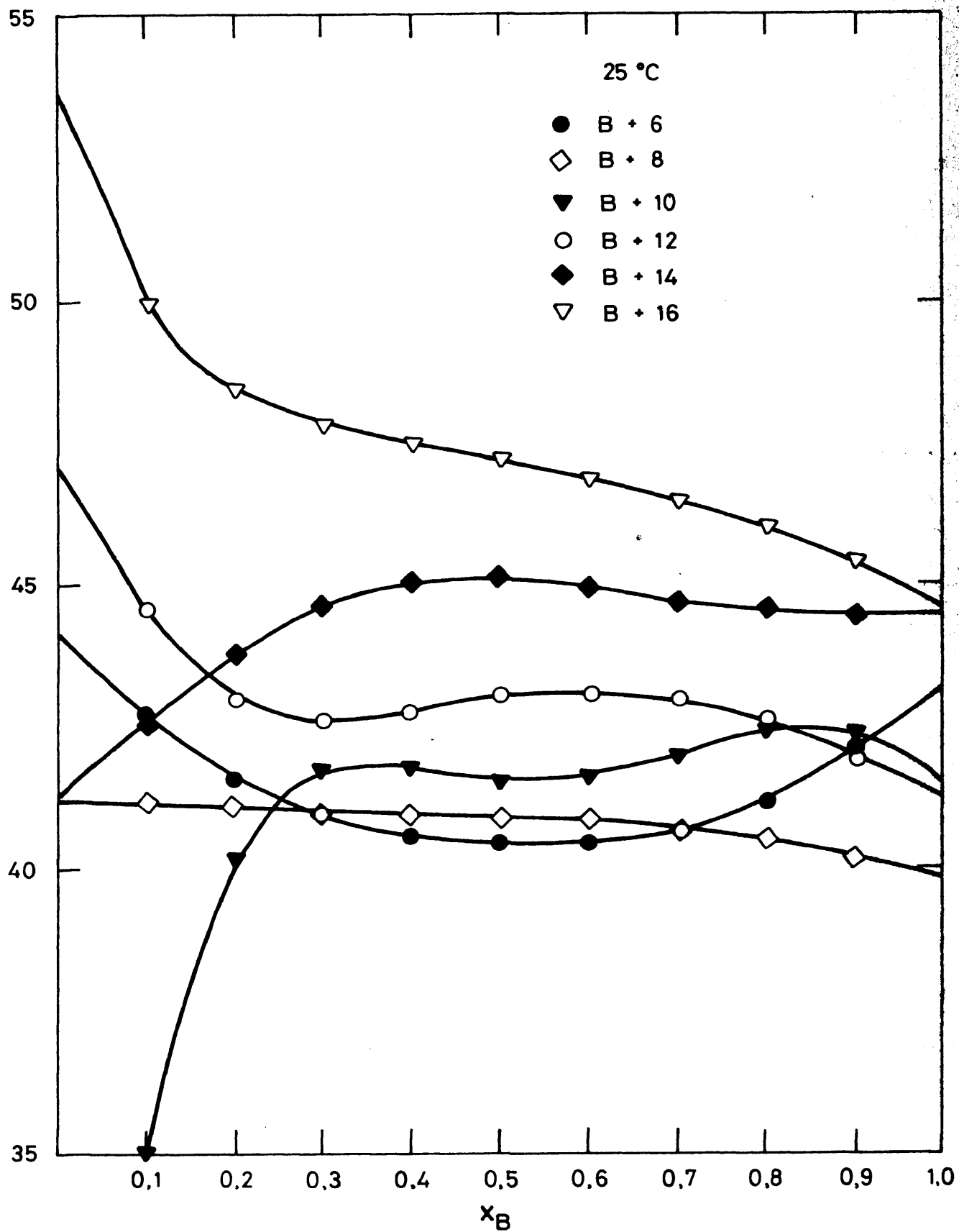


Figura 29

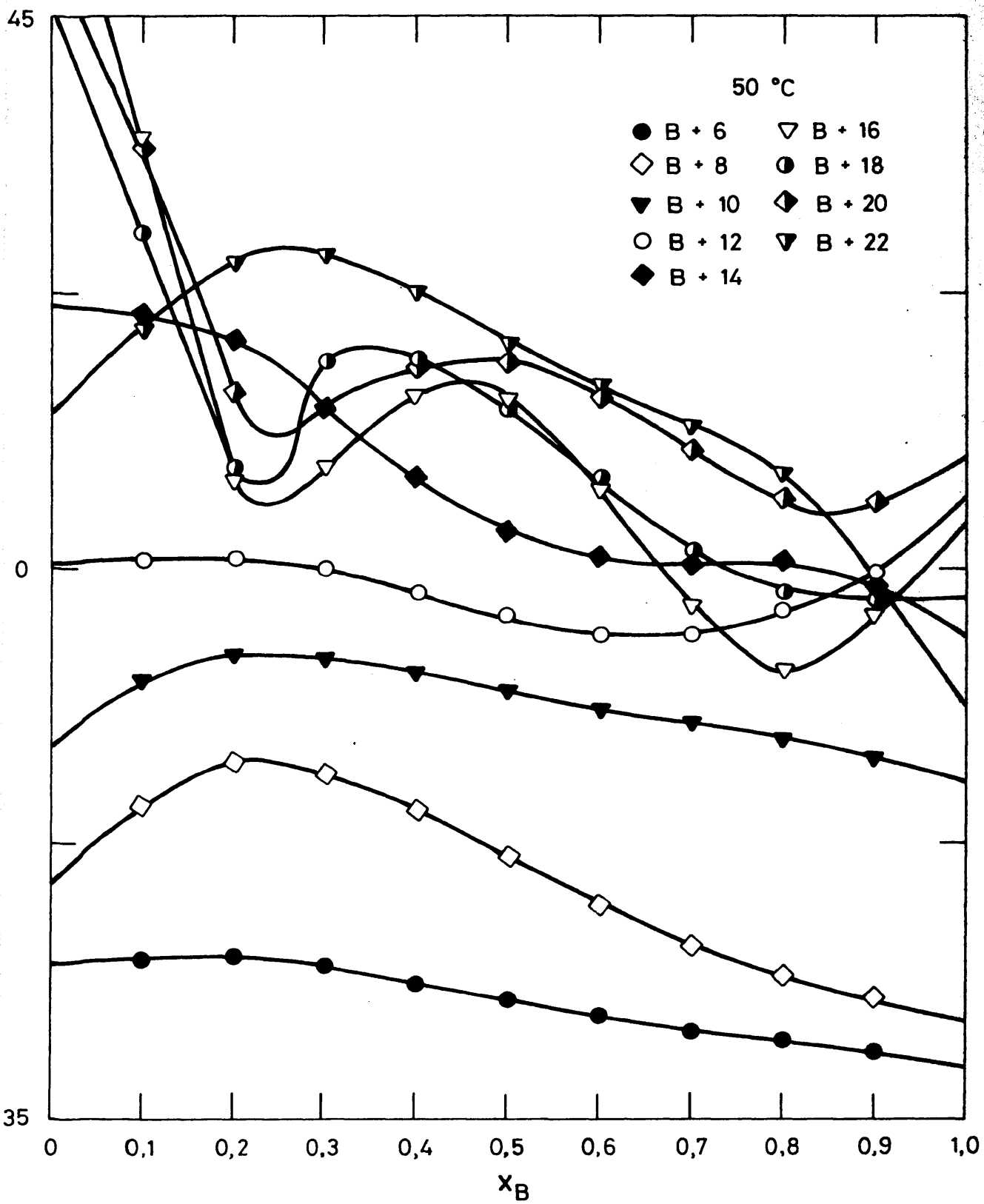


Figura 30

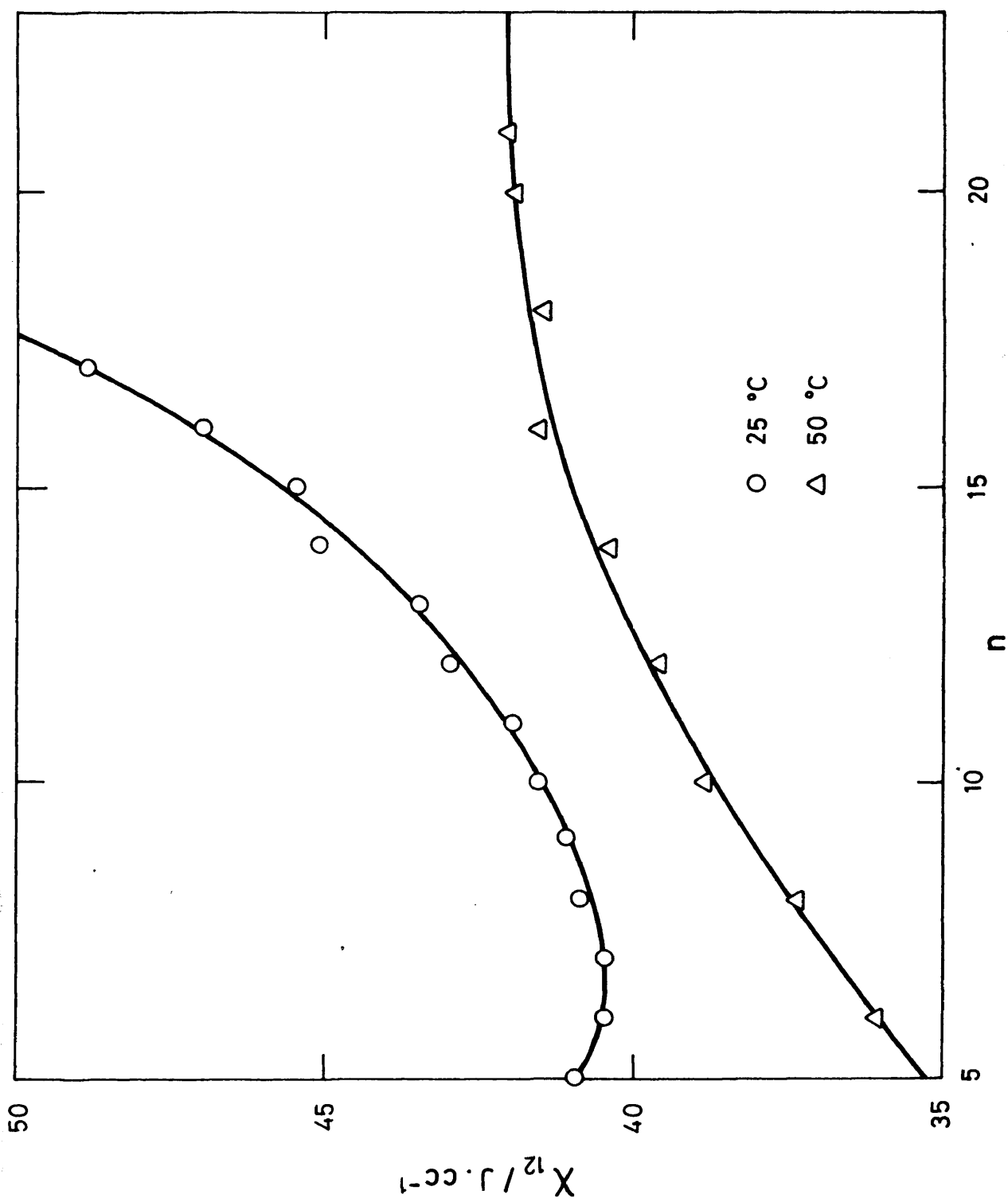


Figura 31

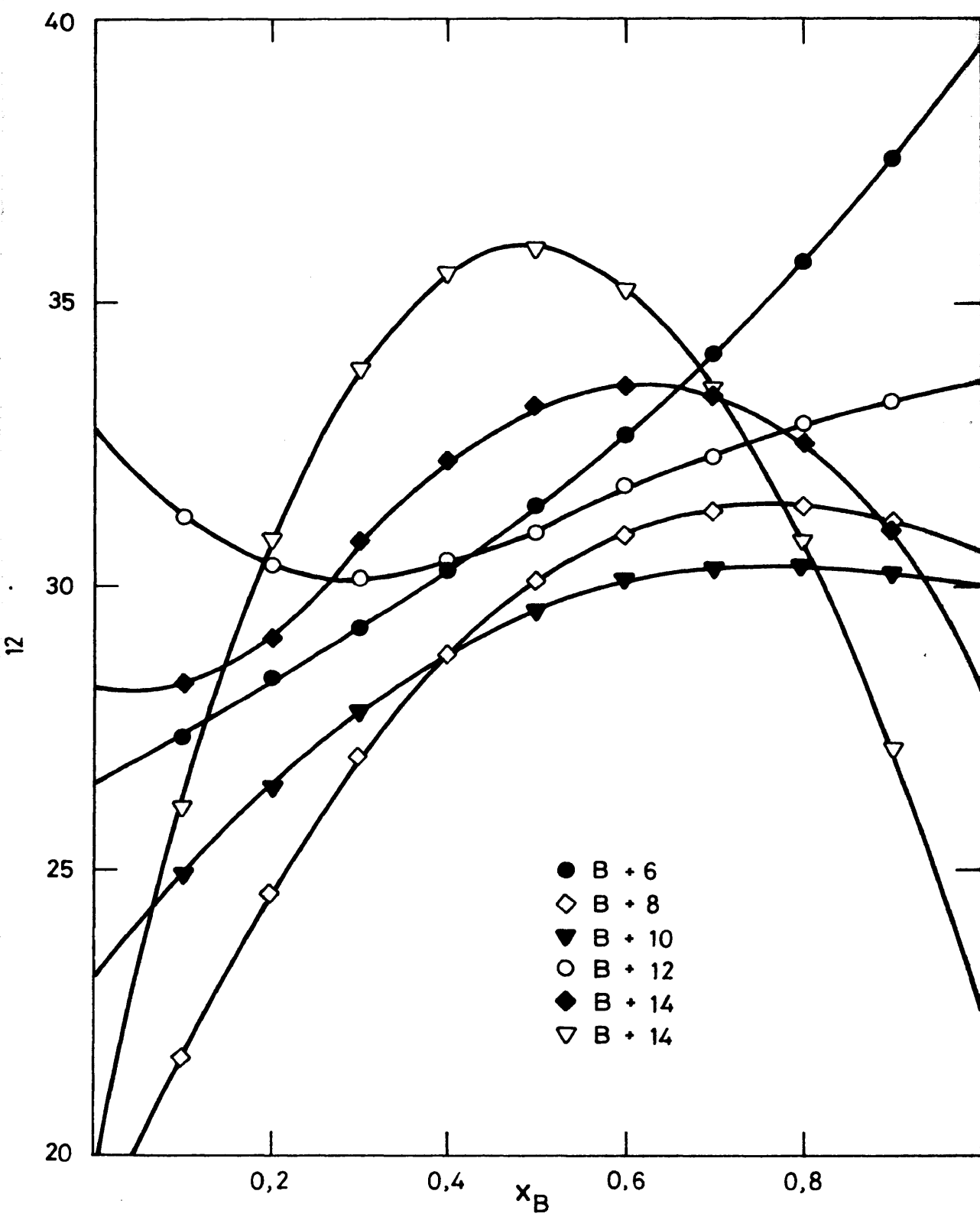


Figura 32

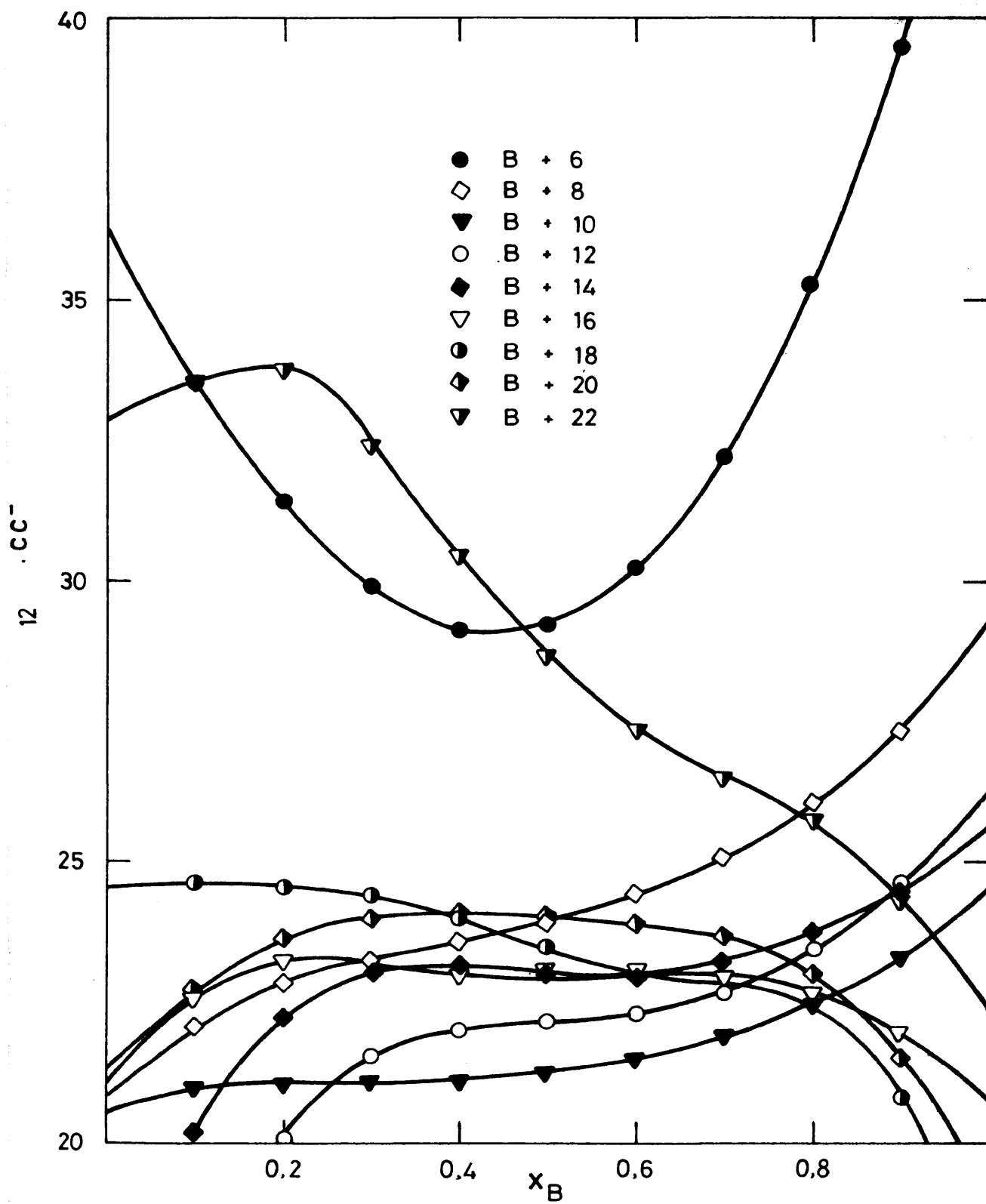


Figura 33

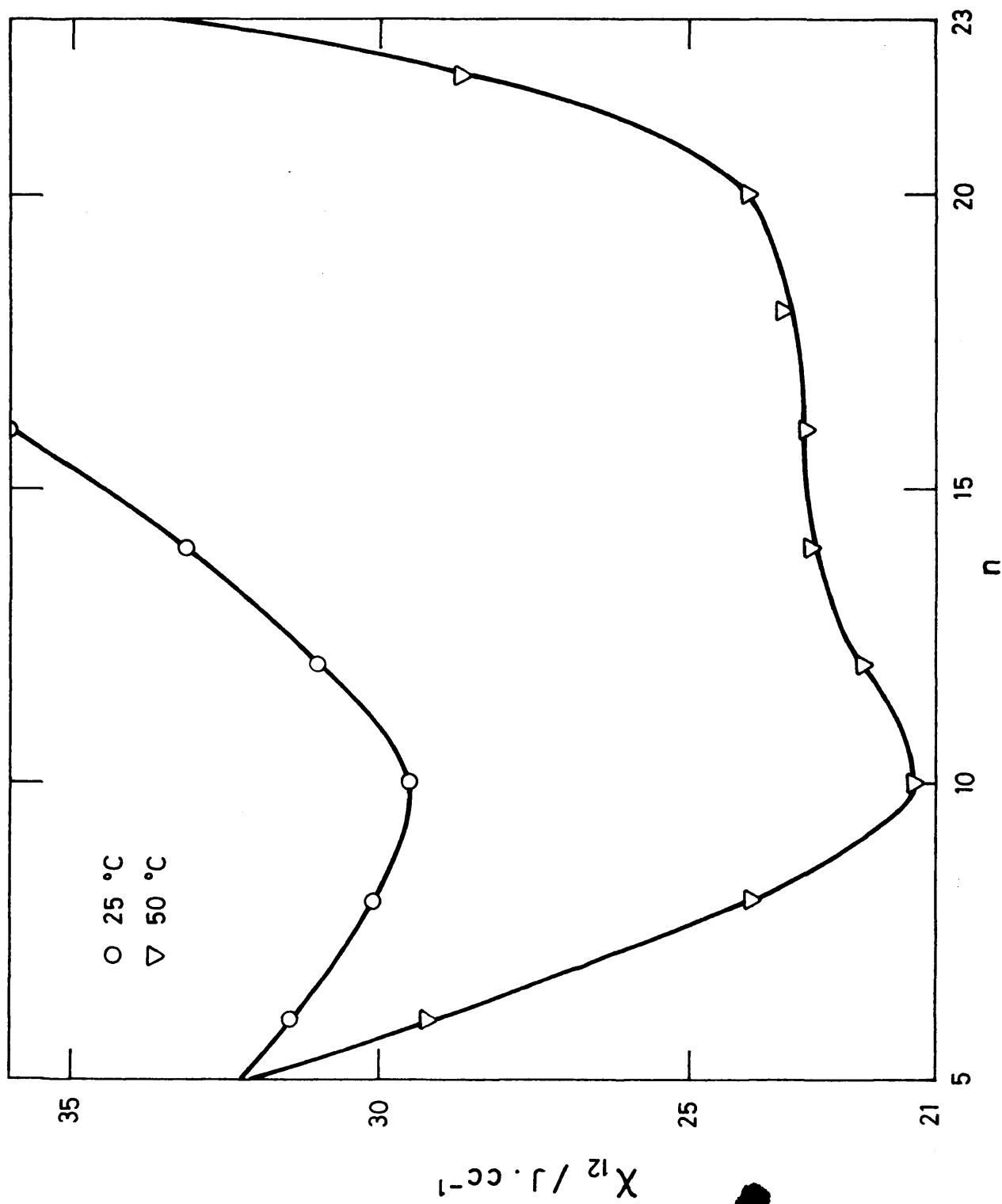
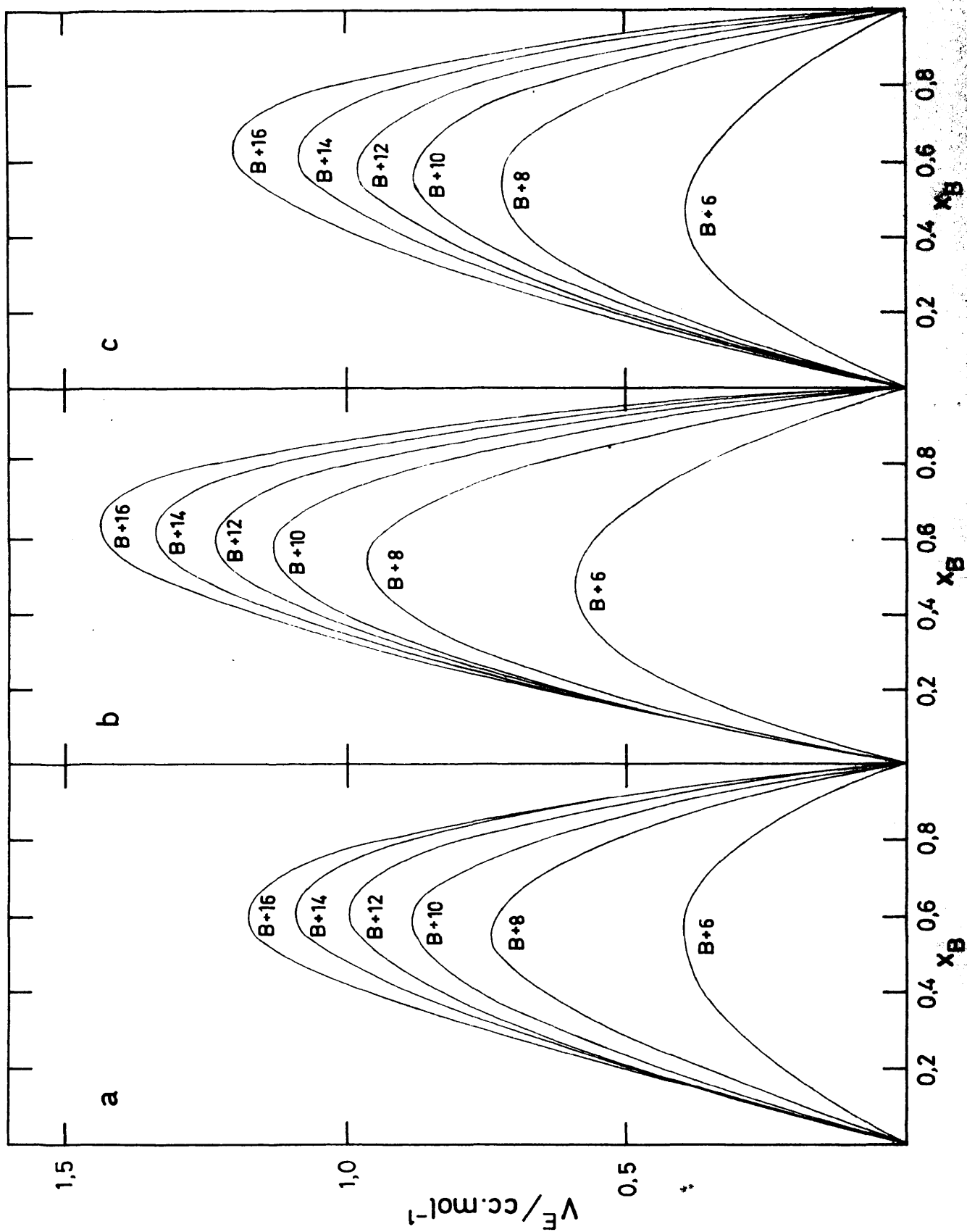
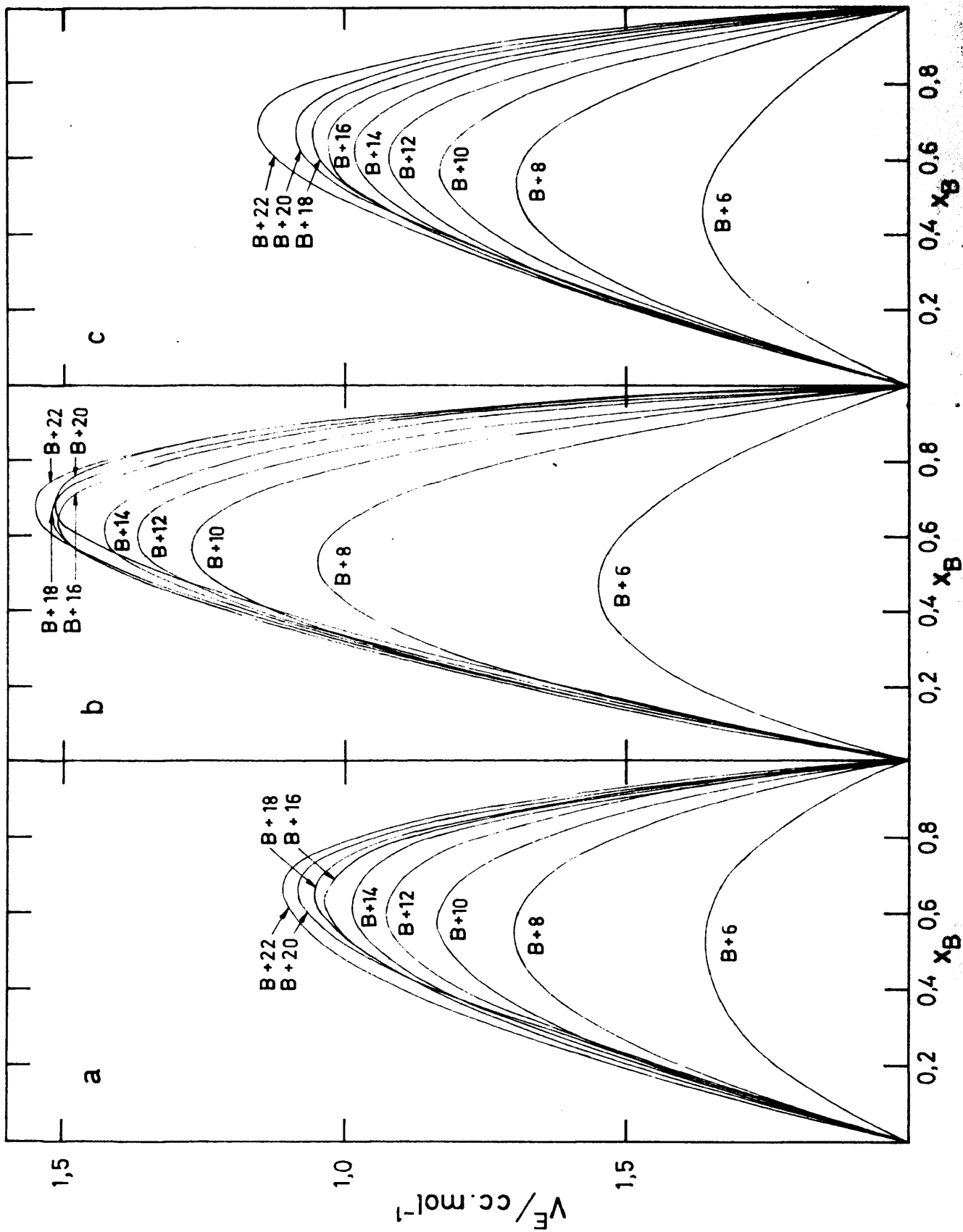


Figura 34





Figure

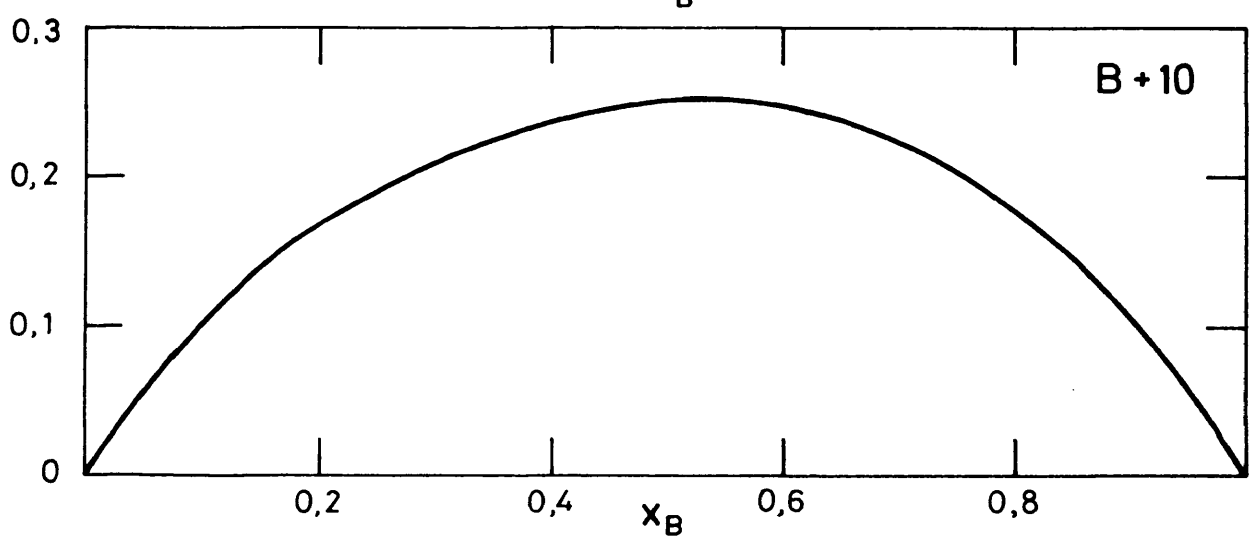
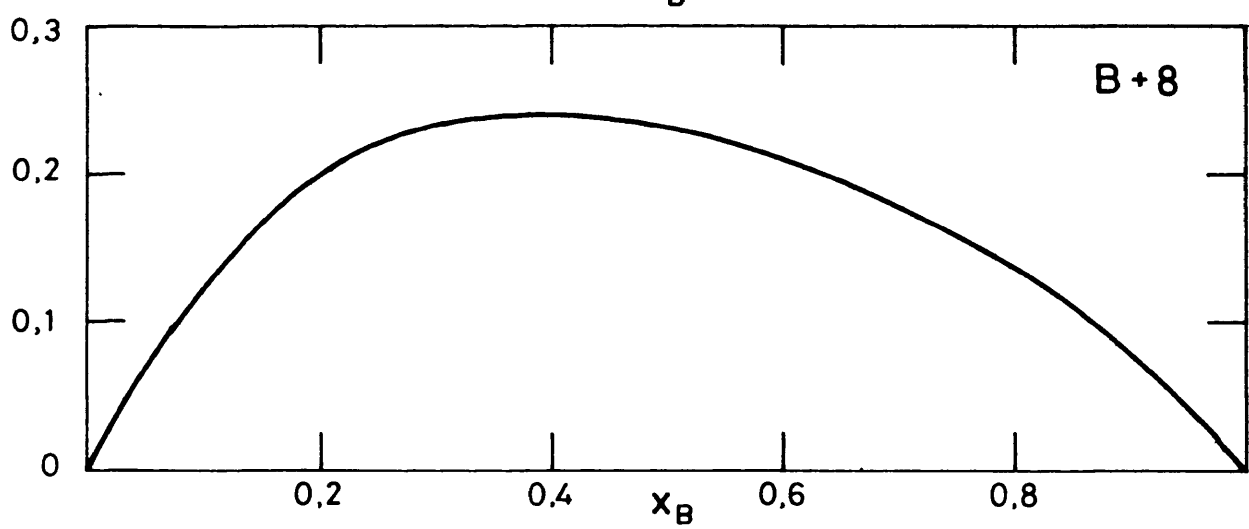
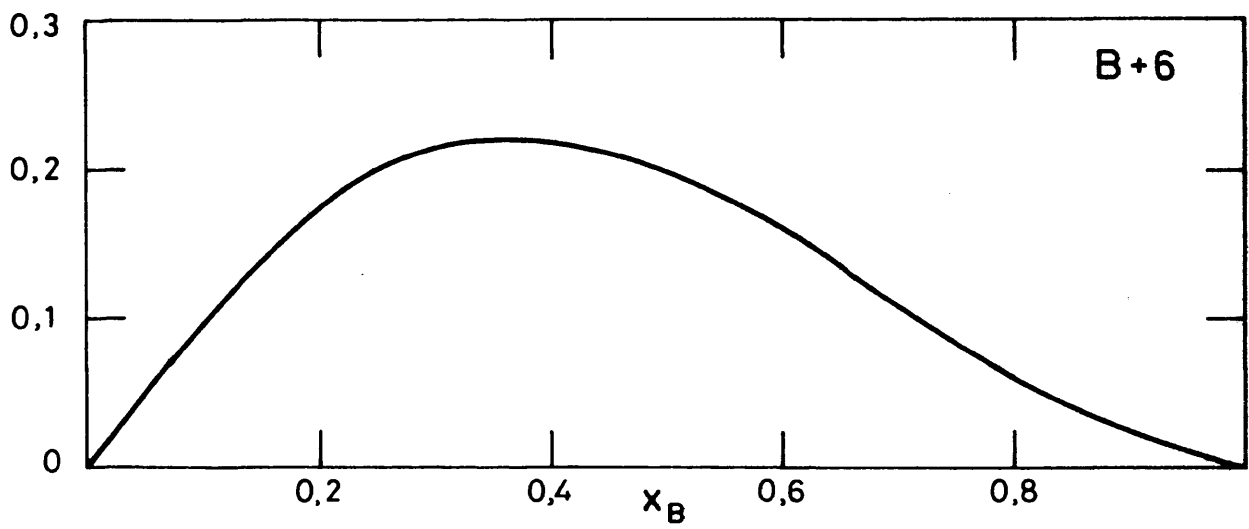


Figura 37

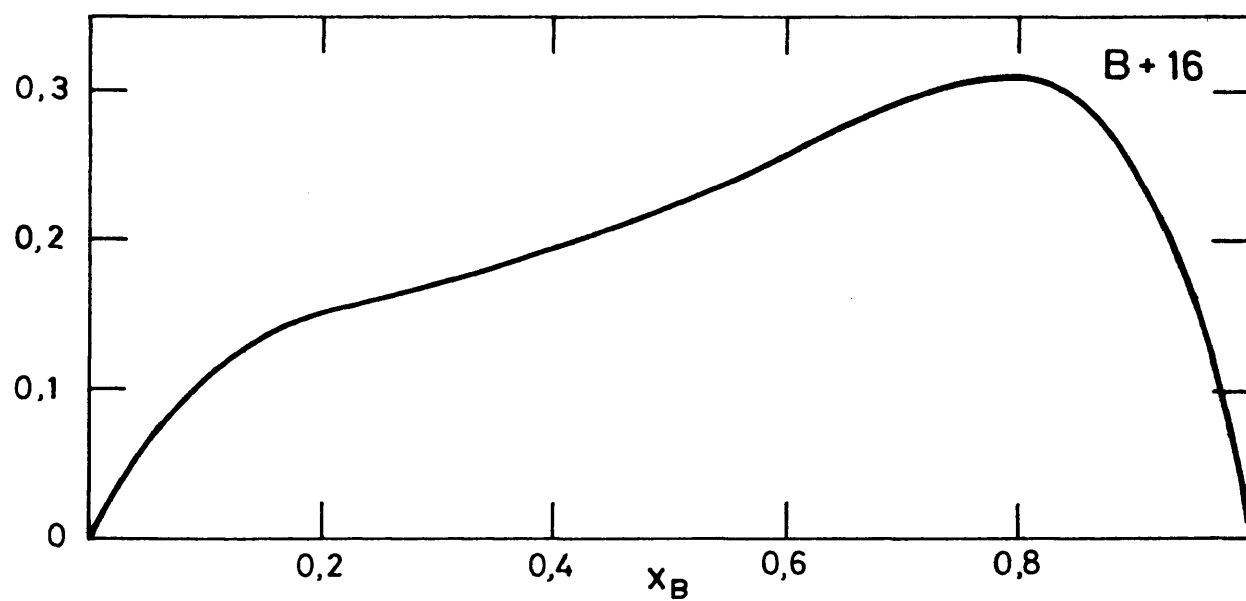
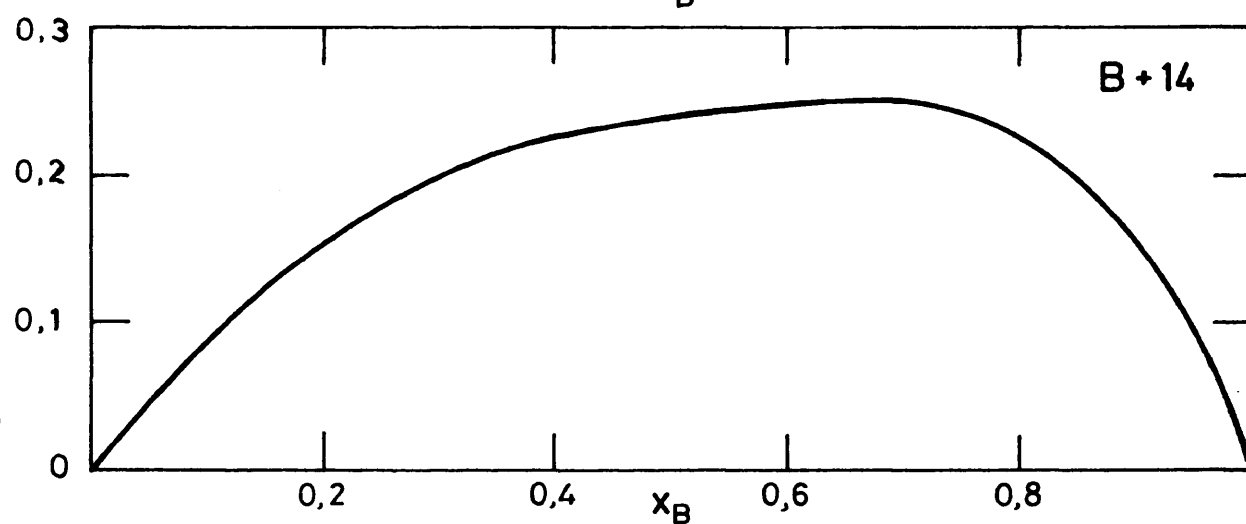
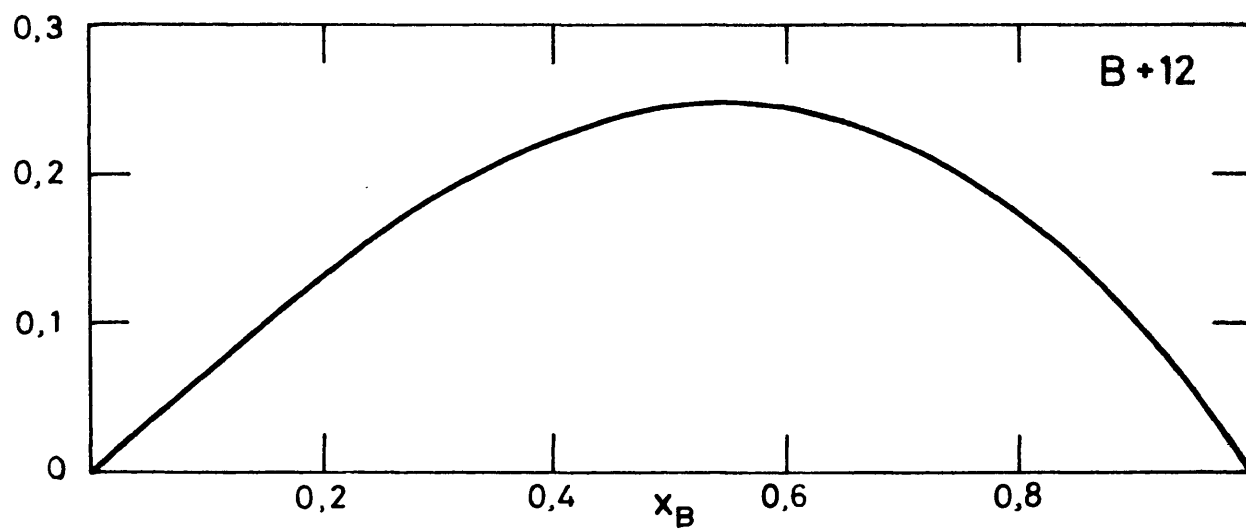


Figura 37 - (continuación)

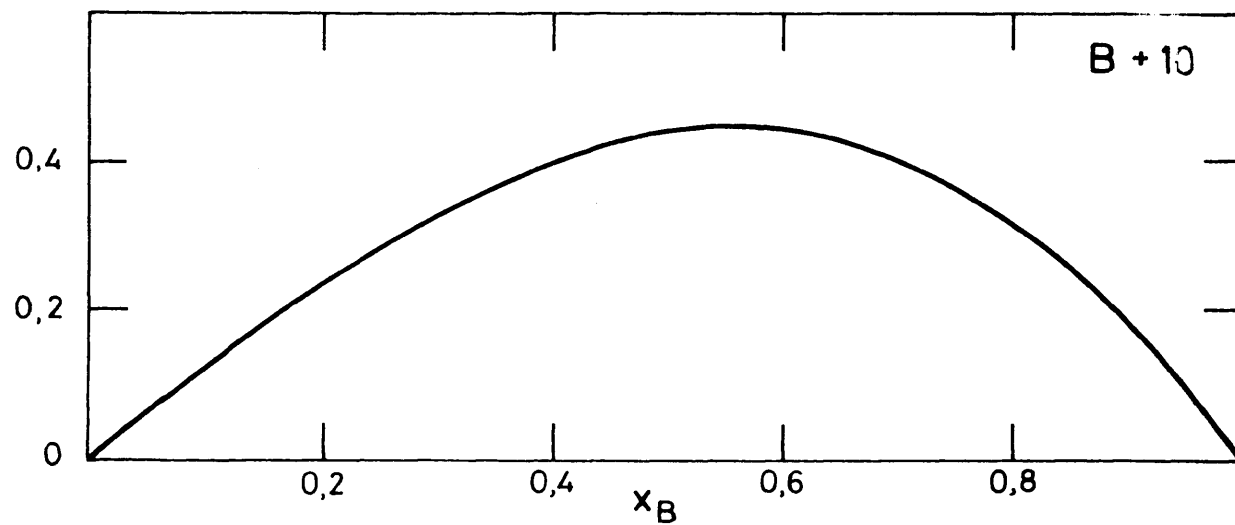
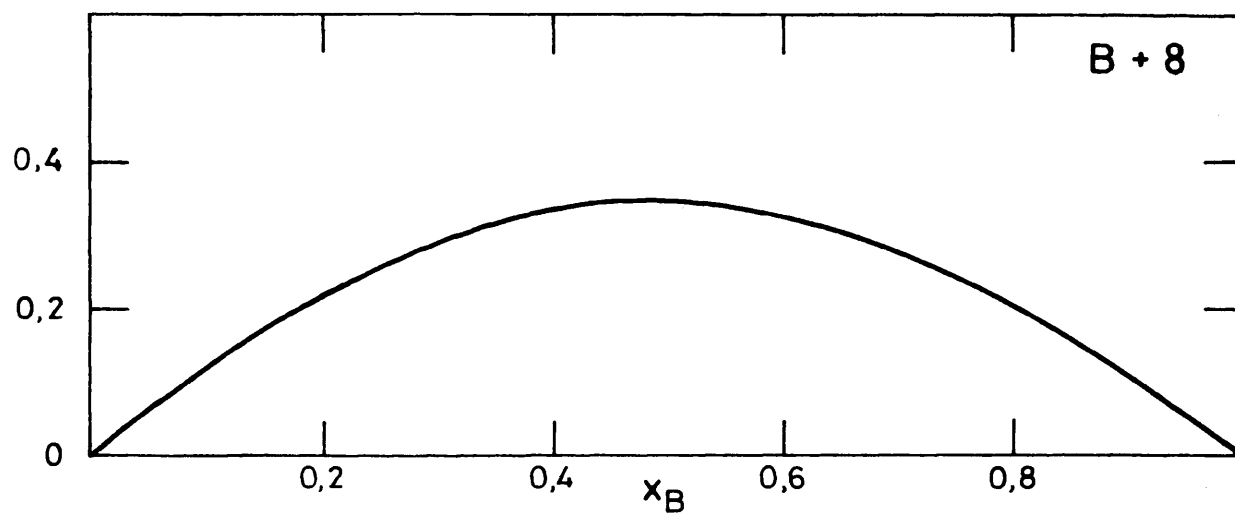
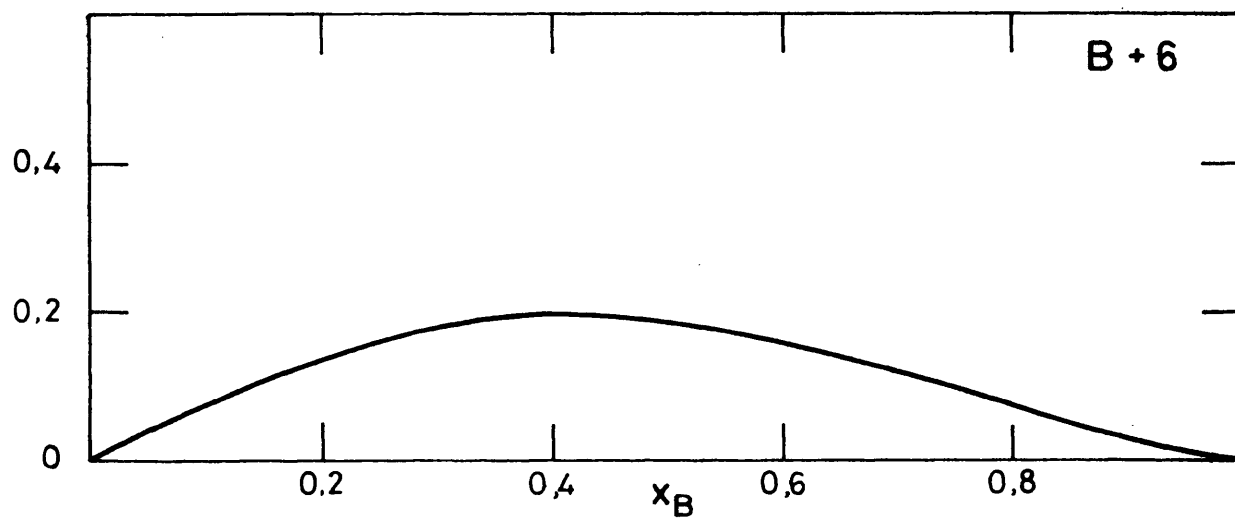


Figura 38

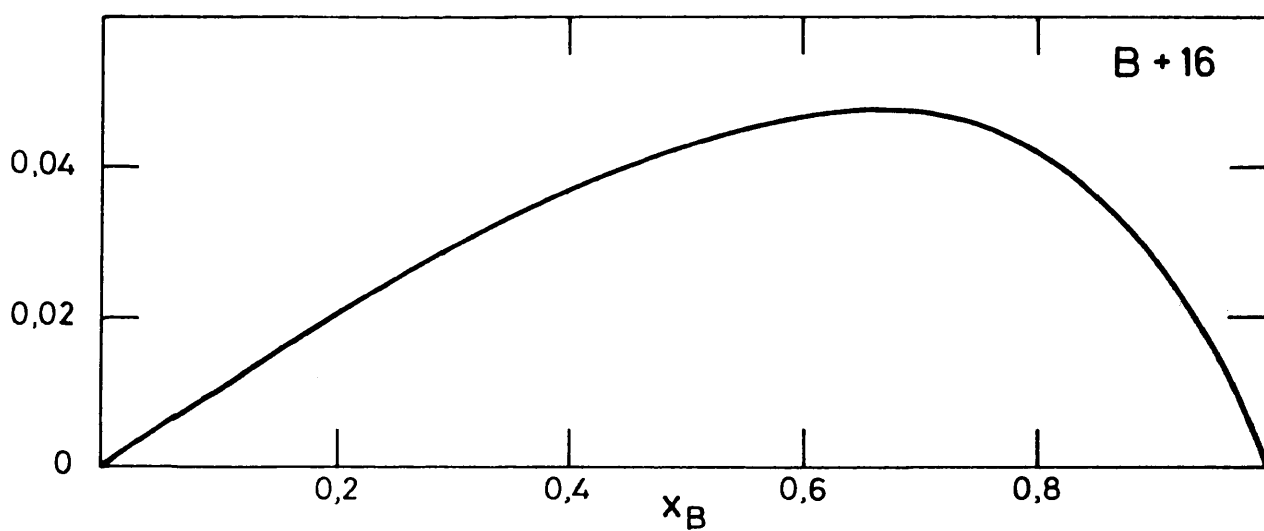
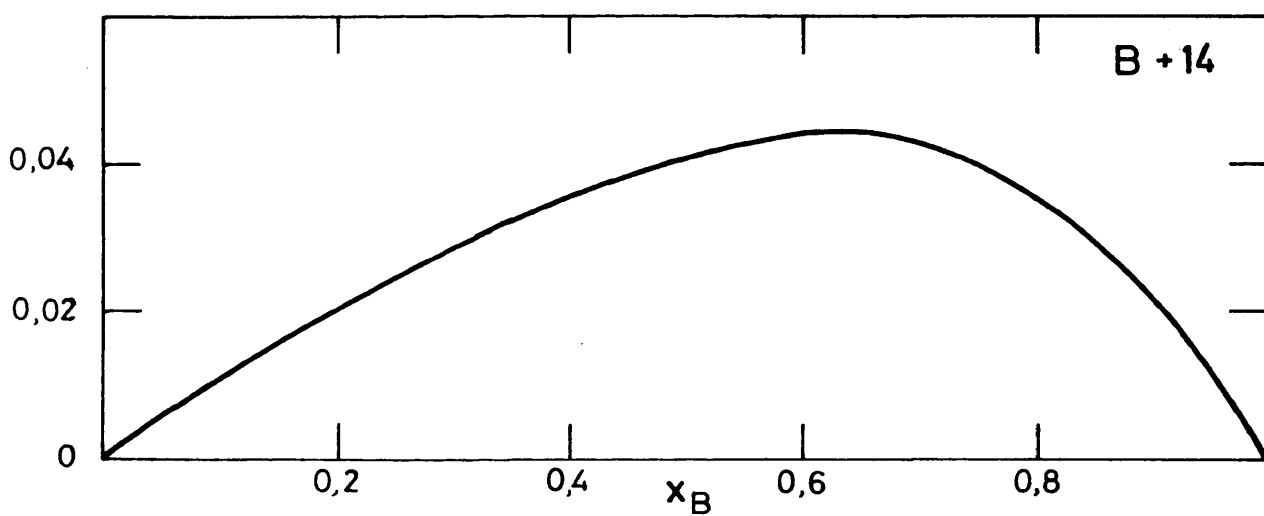
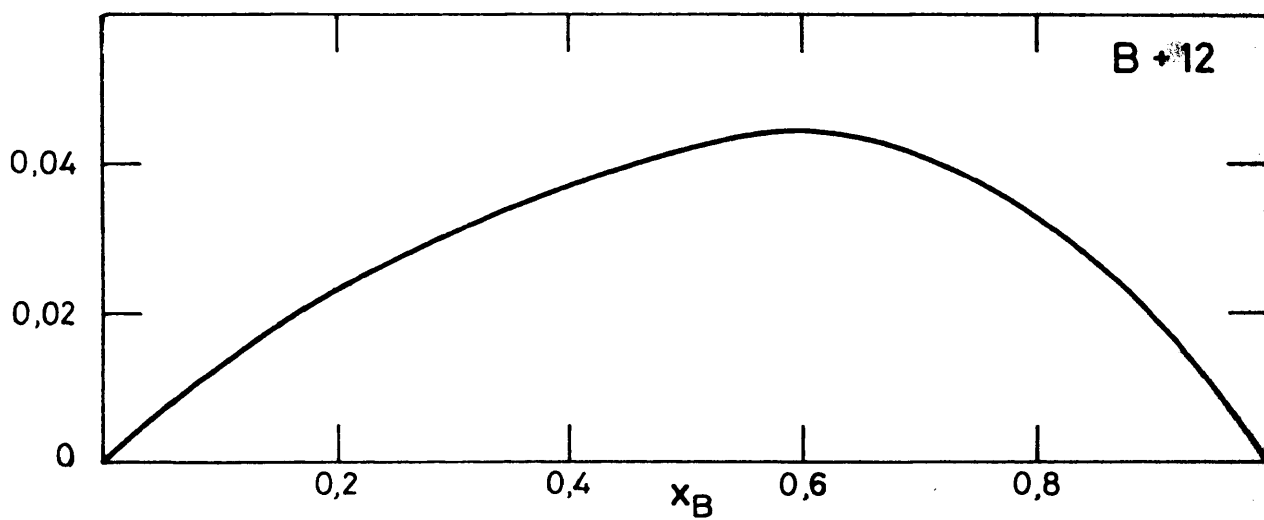


Figura 38 (continuación)

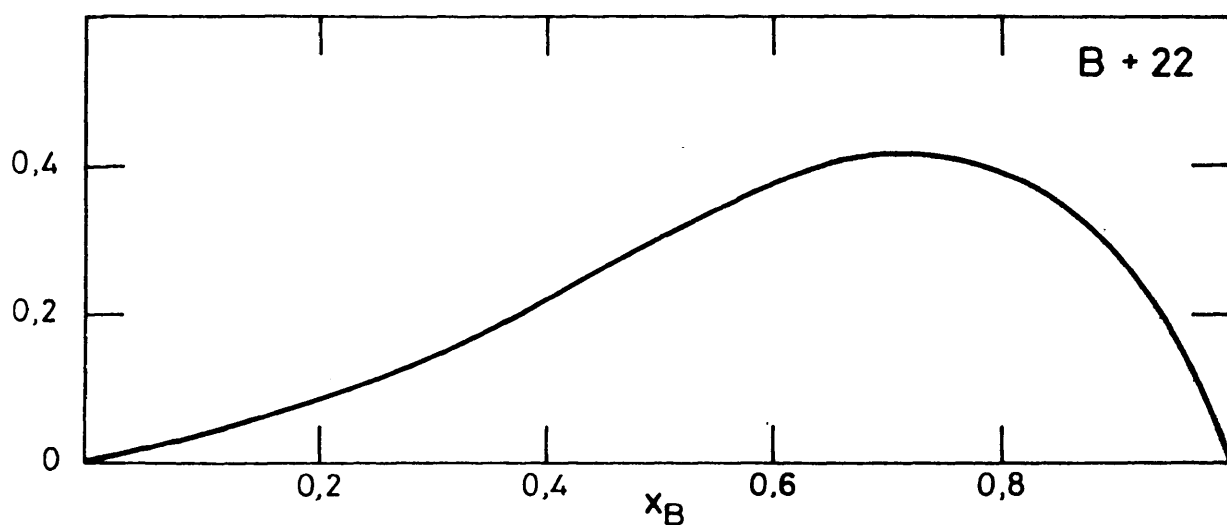
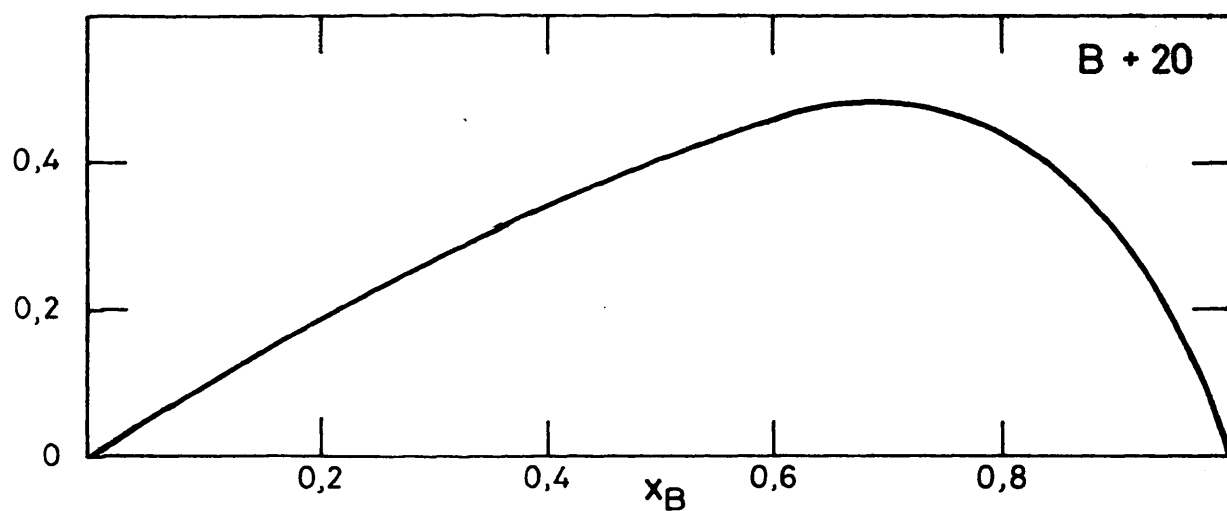
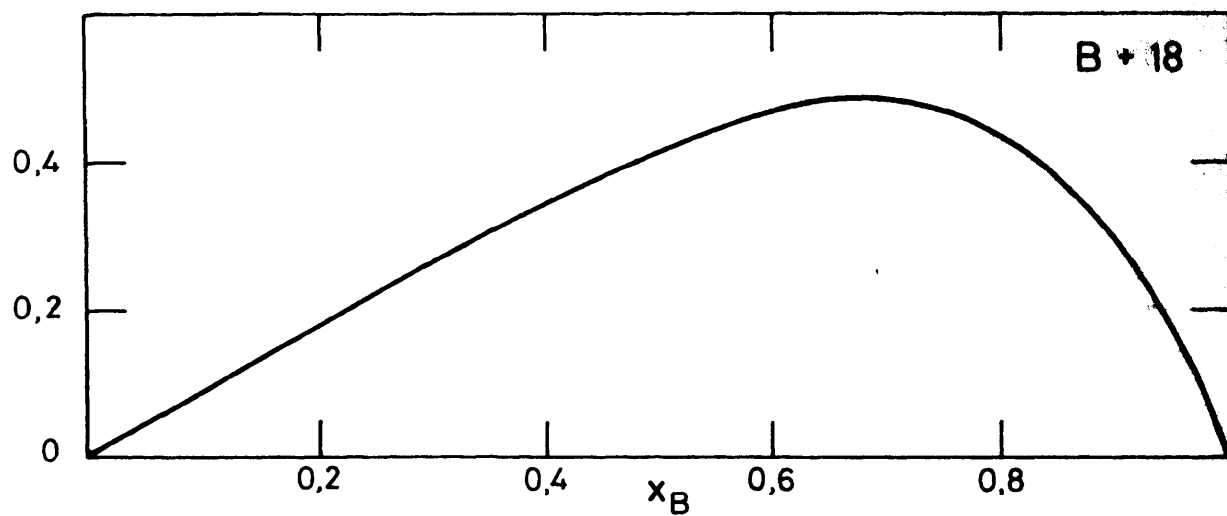


Figura 38 (continuación)

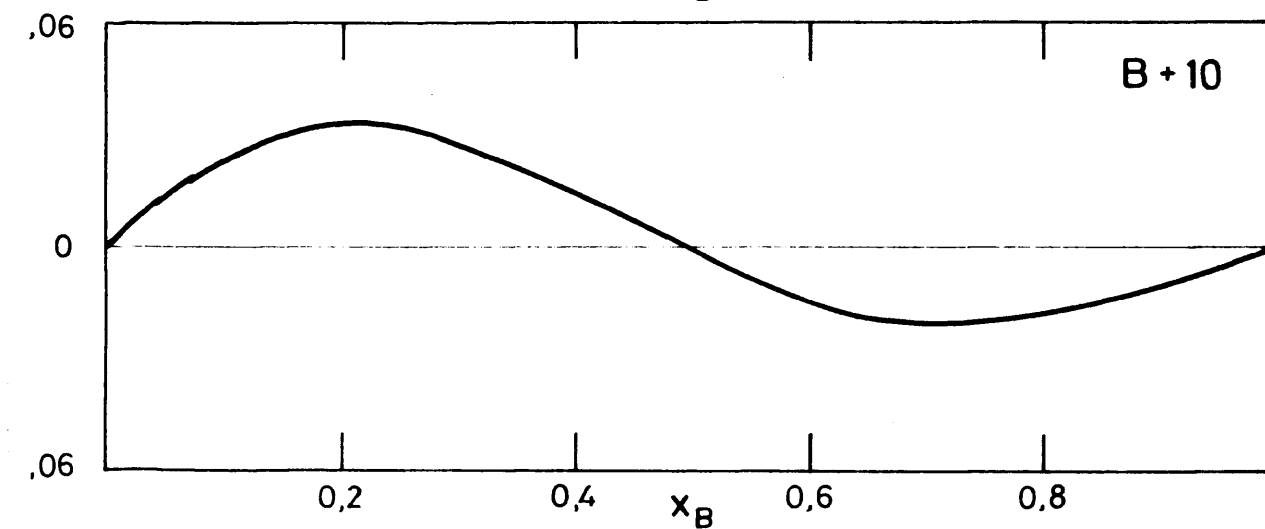
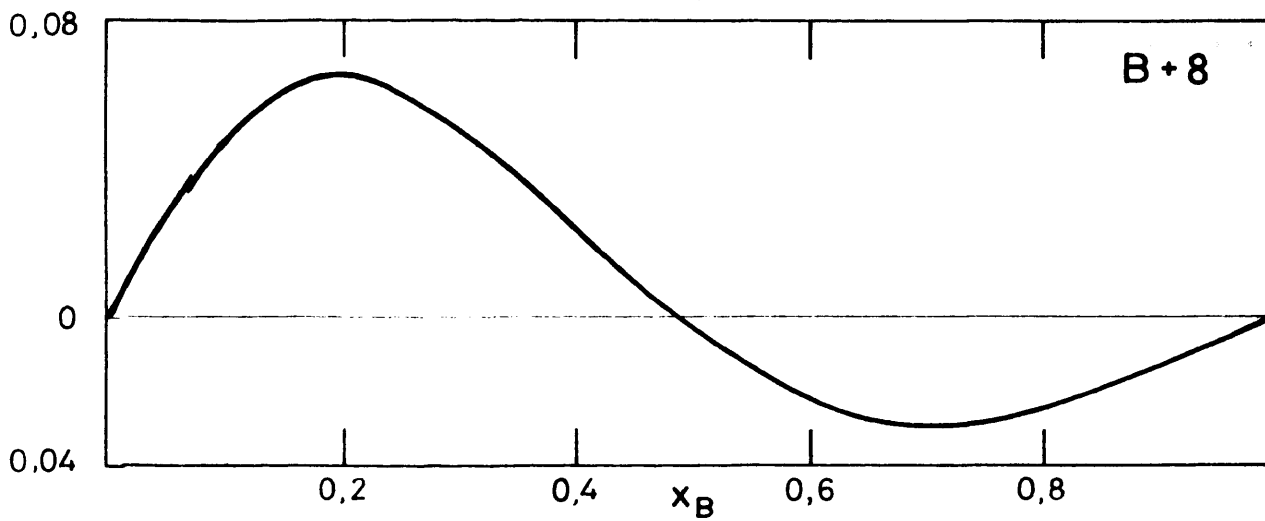
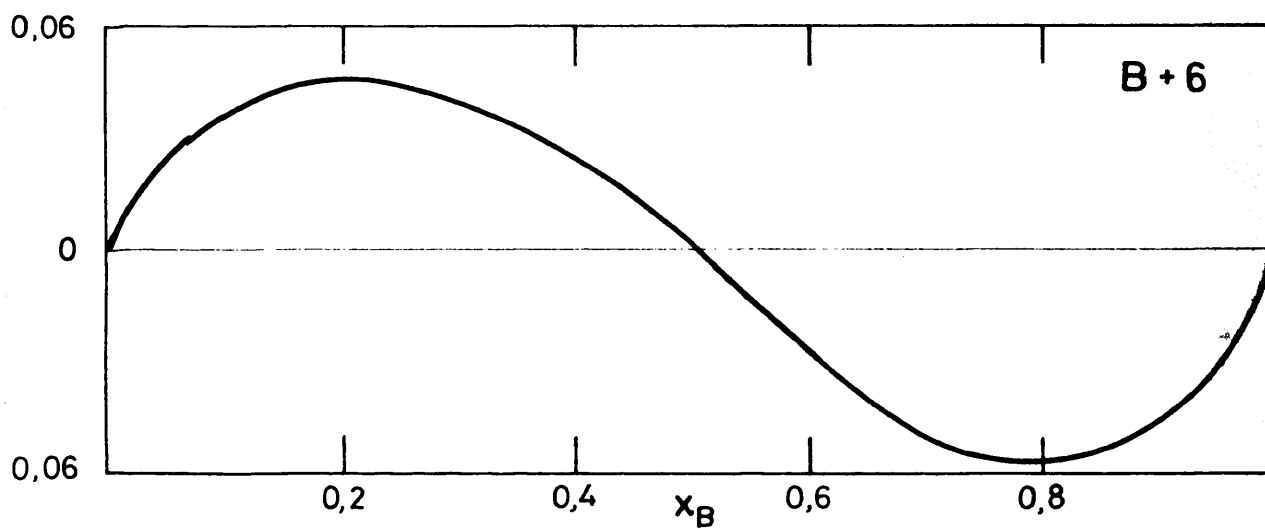


Figura 39

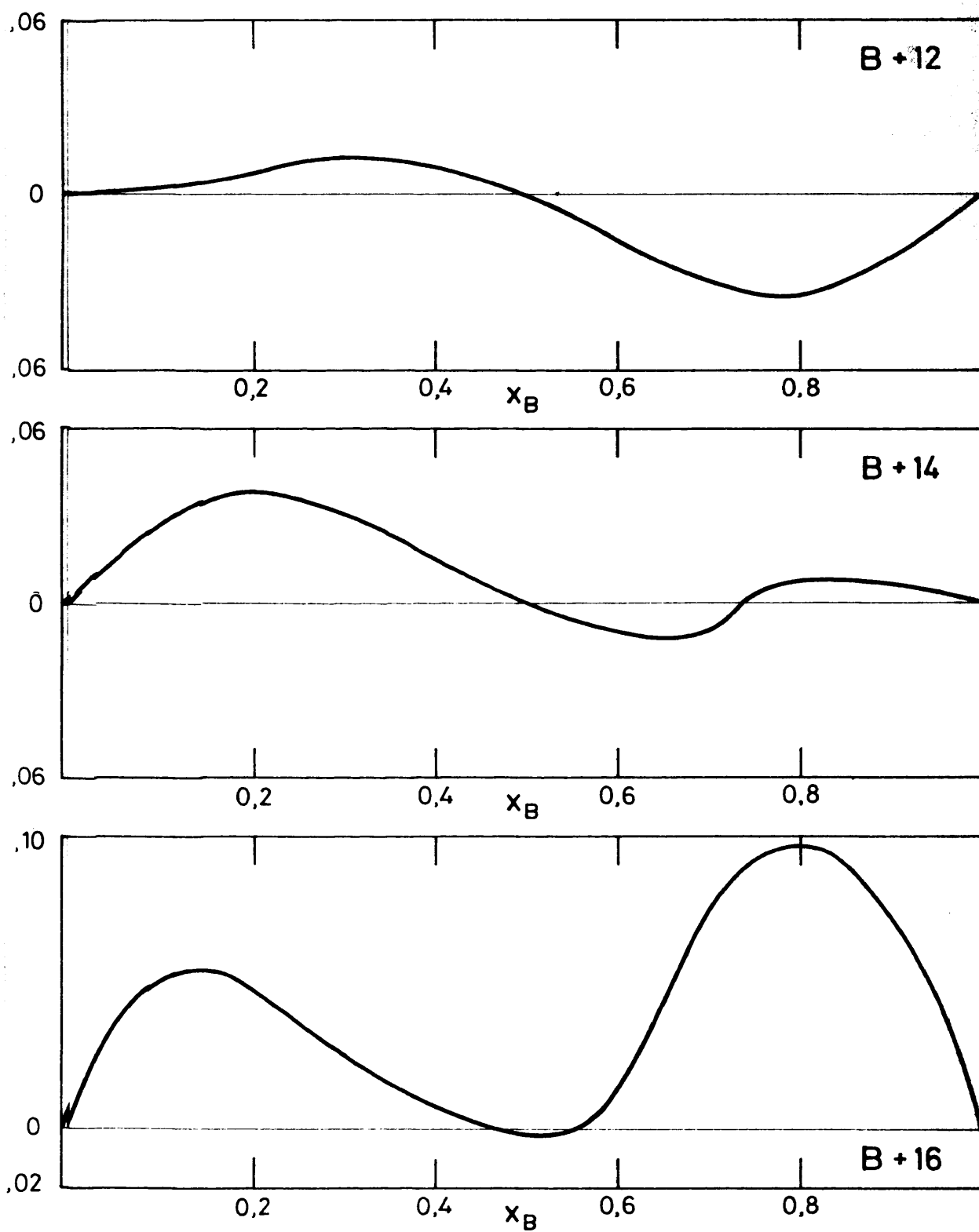


Figura 39 -(continuación)

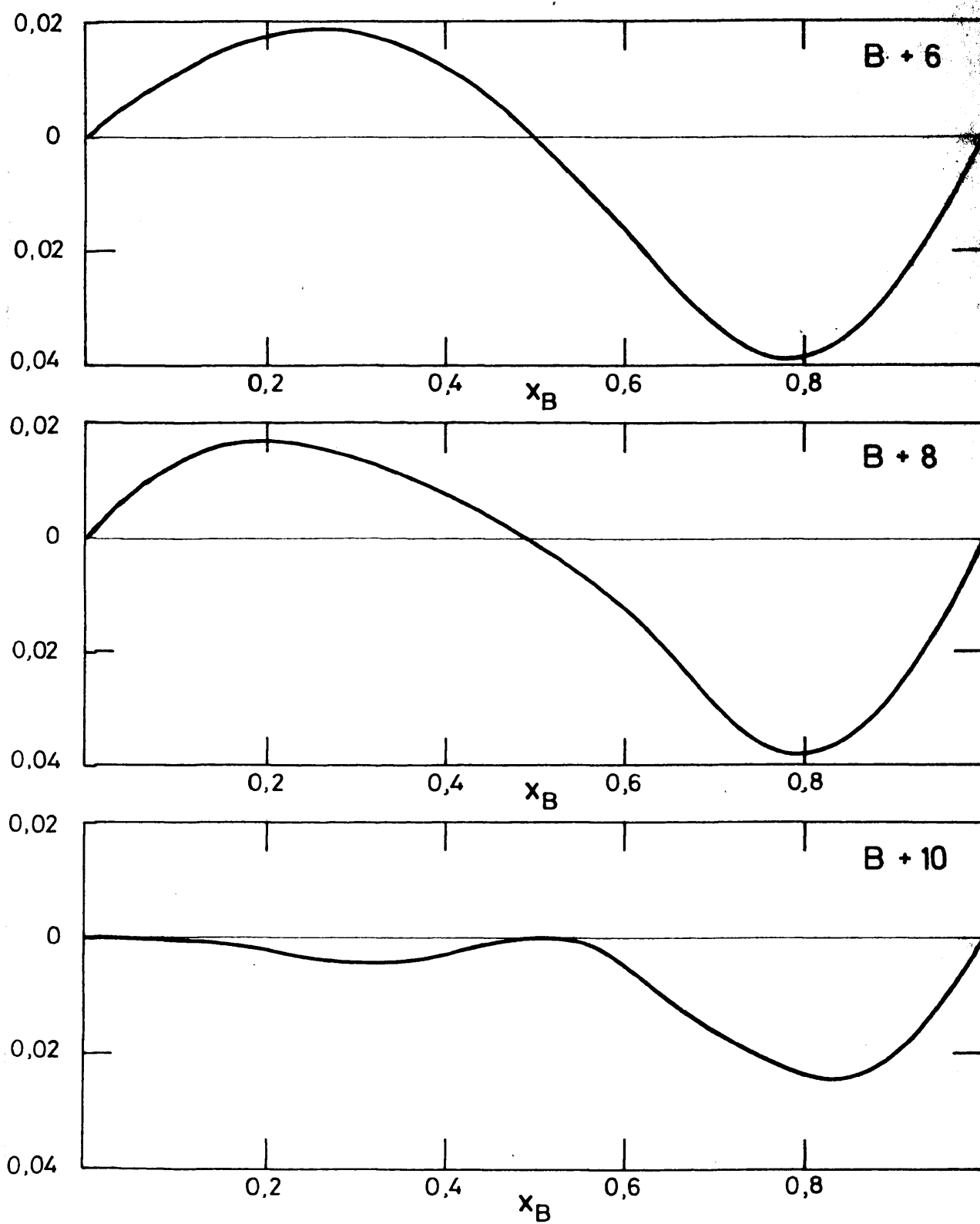


Figura 40

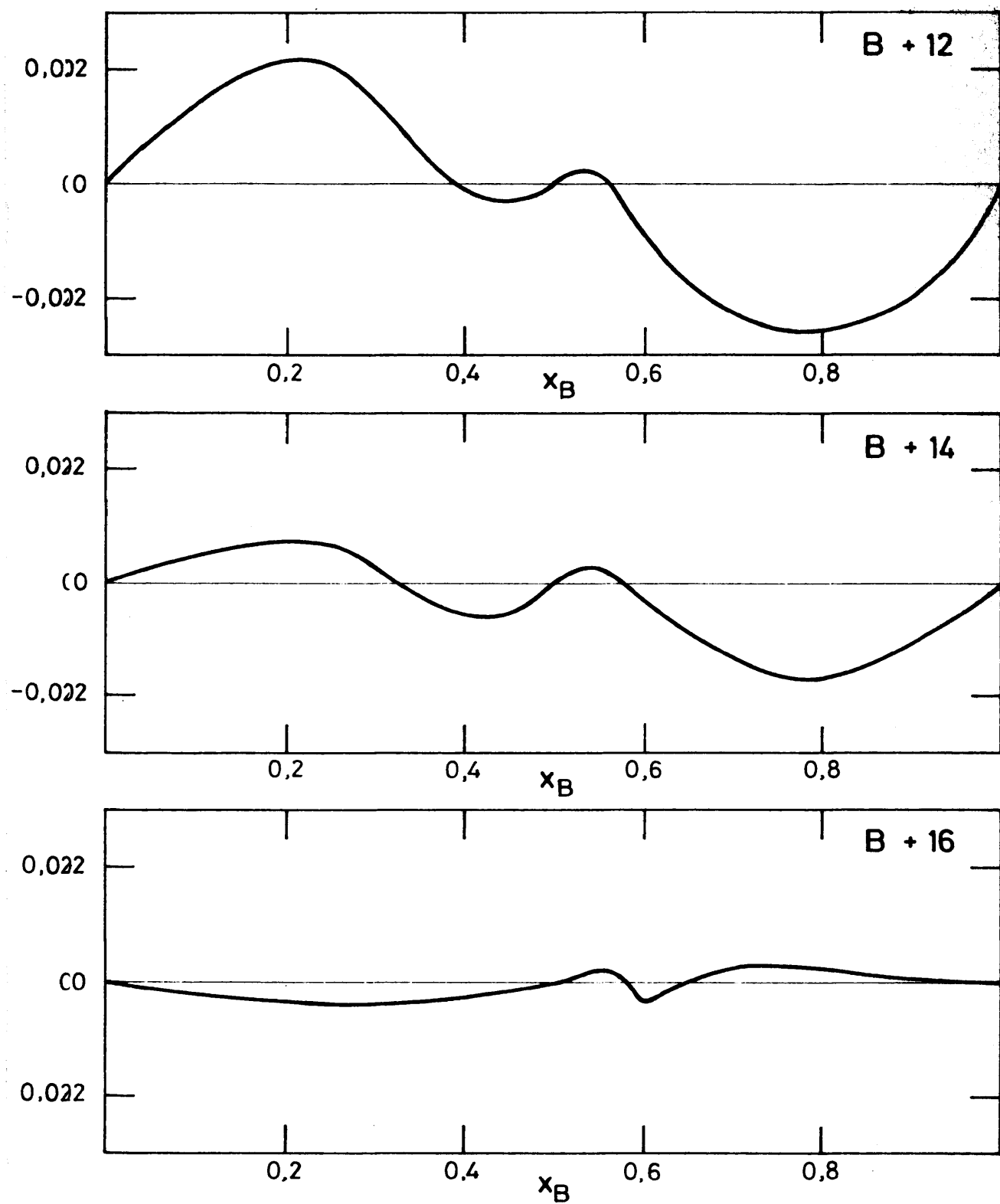


Figura 40 (continuación)

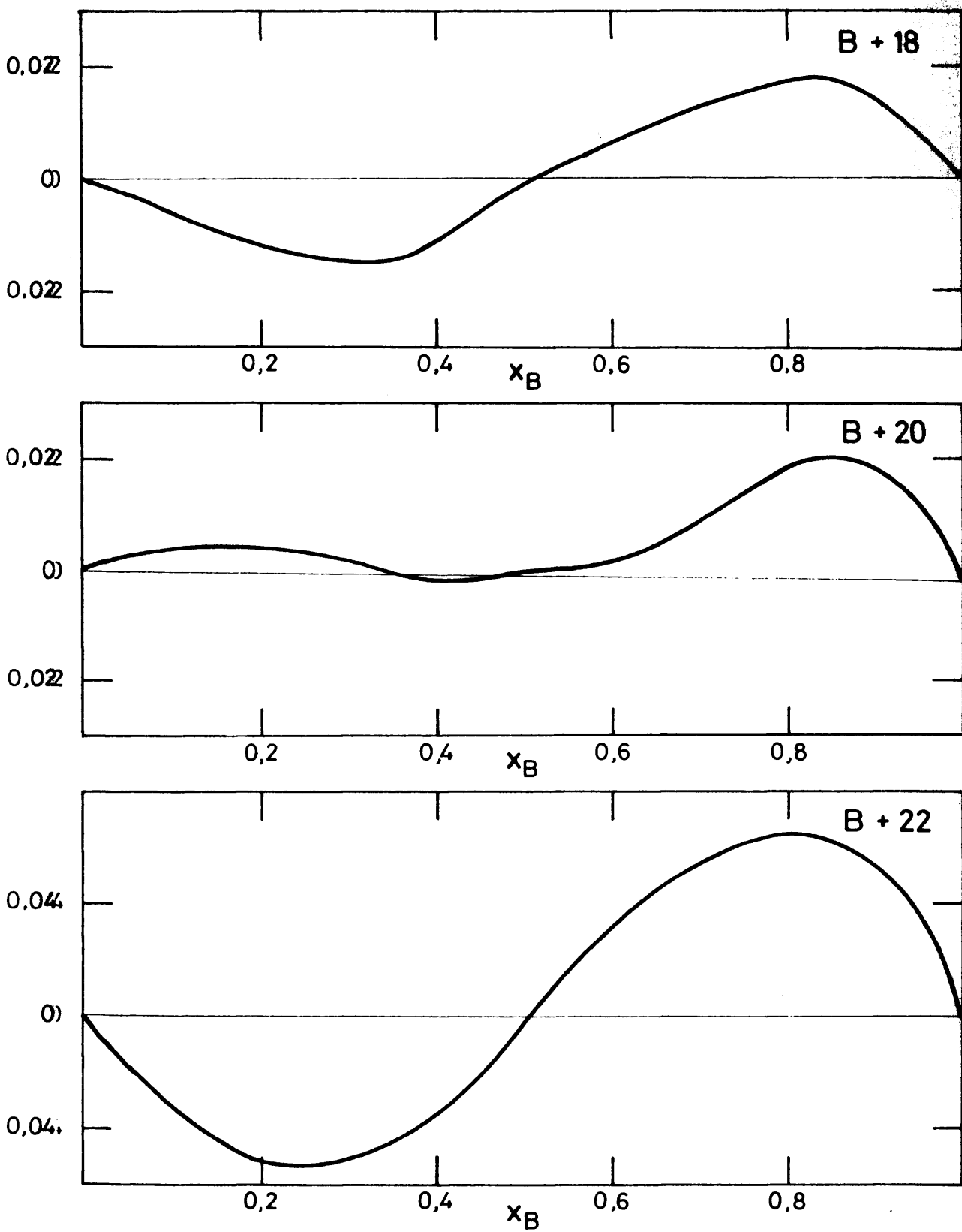


Figura 40 (continuación)

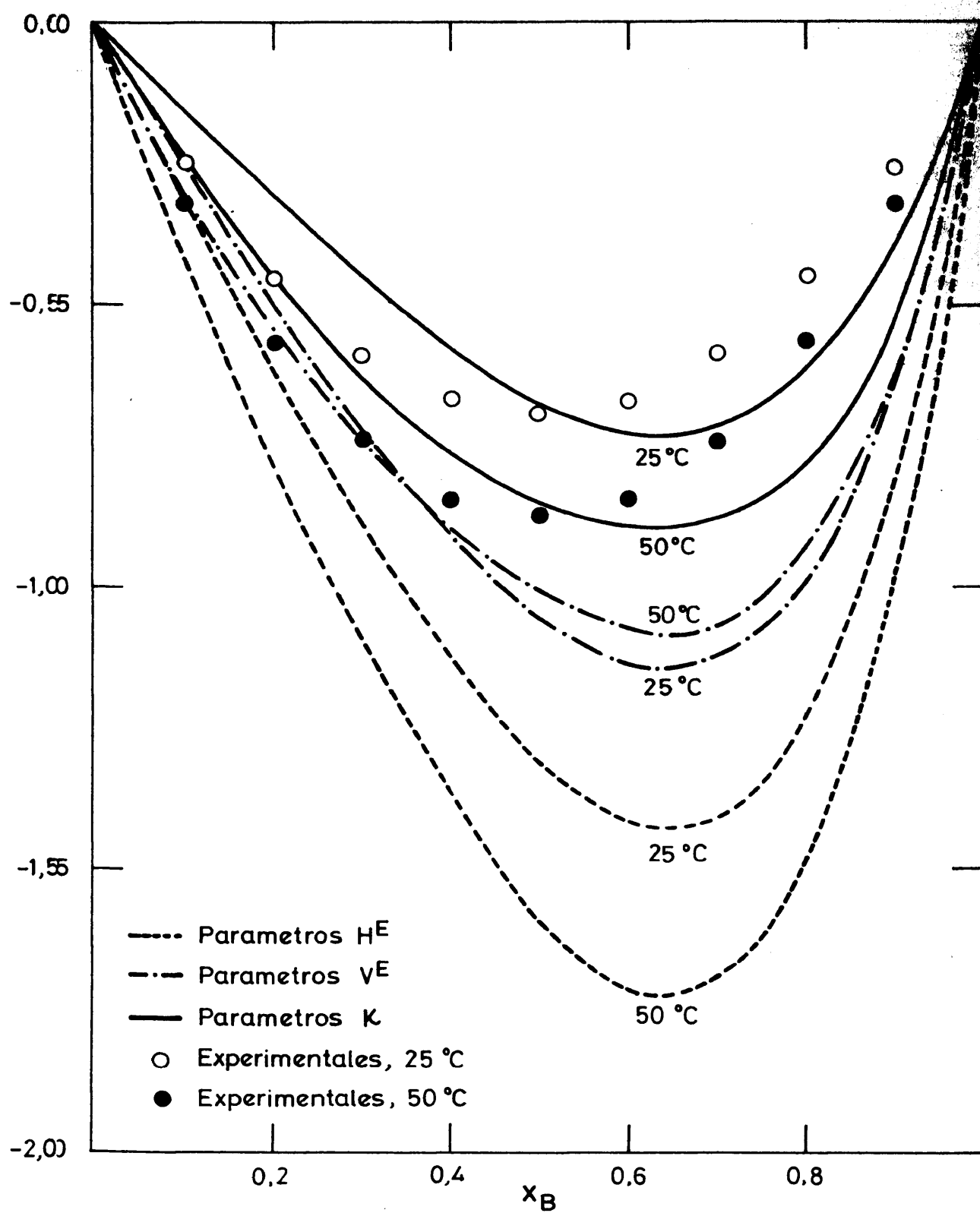


Figura 41

Tabla XXXI

Valores de χ_{12} en J.cc^{-1} para el sistema benceno+n-hexadecano, obtenidos de $(dvE/dp)_T$.

x_B	$\chi_{12} (\text{J.cc}^{-1})$	
	t=25°C	t=50°C
0,1	29.843	28.964
0.2	29.655	23.560
0.3	27.499	24.766
0.4	23.794	22.376
0.5	18.418	17.576
0.6	16.106	14.929
0.7	11.363	11.610
0.8	8.222	8.651
0.9	5.388	6.599
Media	18.916	17.670

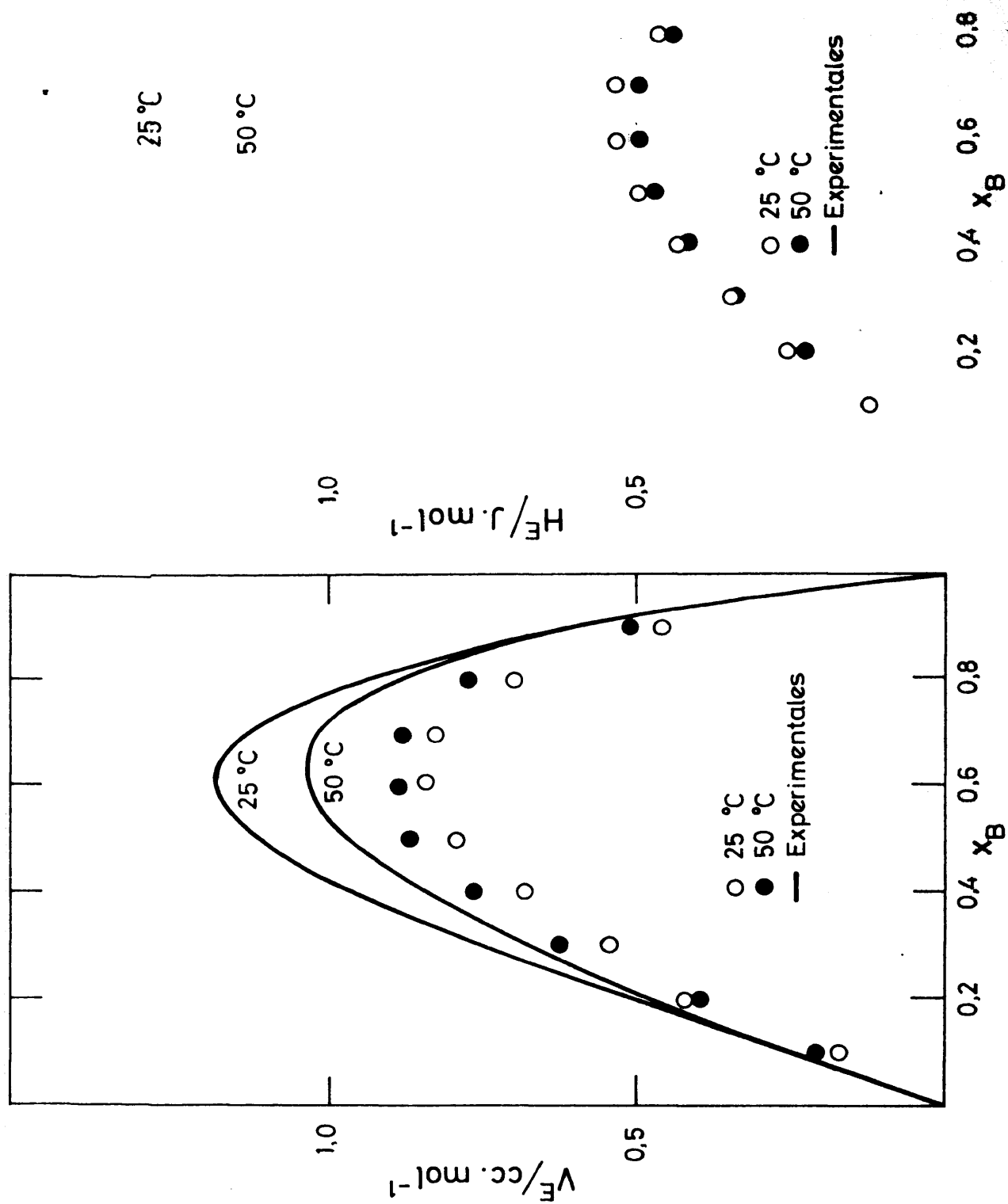


Figura 42

BIBLIOGRAFIA

- (1) P.J.FLORY, R.A.ORWOLL y A.VRIJ, *J.Am.Chem.Soc.*, 86, 3507(1964).
- (2) P.J.FLORY, R.A.ORWOLL y A.VRIJ, *J.Am.Chem.Soc.*, 86, 3515(1964).
- (3) P.J.FLORY y A.ABE, *J.Am.Chem.Soc.*, 86, 3563(1964).
- (4) P.J.FLORY, *J.Am.Chem.Soc.*, 87, 1833(1965).
- (5) A.ABE y P.J.FLORY, *J.Am.Chem.Soc.*, 87, 1838(1965).
- (6) R.A.ORWOLL y P.J.FLORY, *J.Am.Chem.Soc.*, 89, 6814(1967).
- (7) P.J.FLORY, *Disc.Faraday So.*, 49, 7(1970).
- (8) L.TONKS, *Phis.Rev.*, 50, 955(1936).
- (9) H.EYRING y J.O.HIRSCHFELDER, *J.Phys Chem.*, 41, 249 (1937).
- (10) I.PRIGOGINE, *The Molecular Theory of Solutions* (North Holland.Amsterdam 1957).
- (11) I.PRIGOGINE, N.TRAPPELERS y V.MATHOT, *Disc.Faraday Soc.*, 15, 93(1953). *J.Chem.Phys.*, 21, 559 (1953).
- (12) H.S.FRANK, *J.Chem.Phys.*, 13, 495(1945)
- (13) J.H.HILDEBRAND y R.L.SCOTT, *Solubility of non-electrolytes*, 3^a ed.(Reinhold, N.Y. 1950).
- (14) J.H.HILDEBRAND y R.L.SCOTT, *Regular Solutions* (Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J. 1962).
- (15) J.E.WOOD y J.P.BRUSIES, *J.Am.Chem.Soc.*, 65, 1891(1943).

(16) G.A.HOLDER y E.WHALLEY, *Trans.Faraday.Soc.*, 58
2095 (1962).

(17) C.MENDUÍÑA, Tesis Doctoral (Universidad Complutense de
Madrid, 1971).

RESUMEN Y CONCLUSIONES

- 1.- Se ha puesto a punto una técnica experimental para medir volúmenes de exceso por el método picnométrico.
- 2.- Se ha montado una técnica experimental para medir el volumen de exceso de mezclas binarias a diferentes temperaturas, basada en un método dilatométrico semicontínuo que permite abarcar todo el intervalo de fracciones molares con solo dos medidas y el número de puntos que se considere necesario. El funcionamiento de la técnica se ha comprobado midiendo el volumen de exceso del sistema benceno+ciclohexano, a 25°C y contrastando los resultados obtenidos con los datos bibliográficos, de los que existe abundancia para dicho sistema. Los resultados del contraste son satisfactorios.
- 3.- Se ha puesto a punto una técnica para medir la compresibilidad isotérmica de sustancias puras y mezclas. Se ha medido la compresibilidad del n-dodecanol, a 25, 35, 45 y 55°C, como comprobación de la técnica. Los resultados están de acuerdo con los datos bibliográficos.
- 4.- Se ha medido, a 25°C, por la técnica picnométrica el volumen de exceso de los siguientes sistemas:

Benceno+n-hexano Benceno+n-dodecano

Benceno+n-octano	Benceno+n-tetradecano
Benceno+n-decano	Benceno+n-hexadecano

5.- Se ha medido, a 50°C, por la técnica dilatométrica, el volumen de exceso de los siguientes sistemas:

Benceno+n-hexano	Benceno+n-dodecano
Benceno+n-octano	Benceno+n-tetradecano
Benceno+n-decano	Benceno+n-hexadecano

Benceno+n-octadecano
Benceno+n-eicosano
Benceno+n-docosano

6.- Se ha medido, a 25 y 50°C, en todo el intervalo de fracciones molares, la compresibilidad isotérmica de mezclas formadas por benceno+n-hexadecano y, a partir de estas medidas, se ha calculado la variación del volumen de exceso con la presión, $(dv^E/dp)_T$.

7.- Se ha aplicado la teoría de Flory (en la que no se postula el cero el volumen de exceso) a nuestras medidas experimentales, utilizando para ello tres series de parámetros de interacción, obtenidos:

- a) a partir de medidas de calor de mezcla;
- b) a partir de medidas de volumen de exceso, y
- c) a partir de medidas de compresibilidad.

8.- Las tres series de parámetros son distintas entre sí, lo que constituye un fallo de la teoría; no obstante las dos series obtenidas a partir de propiedades de volumen conducen a resultados aceptablemente concordantes; la serie obtenida a partir del calor de mezcla da lugar a resultados algo más discrepantes.

9.- Se concluye la falta de rigor de la teoría, que sólo puede considerarse, por lo tanto, como una buena aproximación a la estructura del estado líquido.